1933

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

ROCZNIK 17

ORAZ

WIADOMOŚCI PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

ORGAN ZWIĄZKU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

ROCZNIK 8

TREŚĆ:

SOMMAIRE:

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

INDUSTRIE CHIMIQUE

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO W WARSZAWIE I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

ORGANE DE L'INSTITUT DES RECHERCHES CHIMIQUES A VARSOVIE ET DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE POLOGNE

ADRES: PRZEMYSŁ CHEMICZNY
WARSZAWA 21
Żoliborz, ul. Łączności

TELEFON: 11-99-76

KONTO CZEKOWE
P. K. O. 149581

WARUNKI PRENUMERATY „PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO" WRAZ Z „WIADOMOŚCIAMI PRZEM. CHEM."

W KRAJU I ZAGRANICĄ:

ABONNEMENTS:

ROCZNIE	36 zł.	UN AN
PÓŁROCZNIE	20 zł.	6 MOIS
KWARTALNIE	10 zł.	3 MOIS

Zmiana adresu w ciągu roku . . . . . . 50 gr.

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO
I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

WYDAWANY Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA
WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO

REDAKTOR
PROFESOR Dr. KAZIMIERZ KLING

SEKRETARZ REDAKCJI
Dr. LECH SUCHOWIAK

ROCZNIK 17
ZA ROK 1933

WARSZAWA 1934

NAKŁADEM „CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO" W WARSZAWIE
DRUKARNIA TECHNICZNA, SPÓŁKA AKCYJNA W WARSZAWIE, UL. CZACKIEGO 3/5

SPIS RZECZOWY

APARATURA

CHEMJA OGÓLNA I FIZYKALNA.

Atomistyka.

Dyspersoidy.

Fotochemja.

Elektrochemja.

Kalorymetrja.

Ebuljometrja.

Kinetyka.

CHEMJA ANALITYCZNA.

CHEMJA NIEORGANICZNA.

CHEMJA MINERALOGICZNA. GEOCHEMJA. METALURGJA I METALOGRAFJA.

CHEMJA ORGANICZNA.

BIOCHEMJA, PRODUKTY SPOŻYWCZE, CHEMJA FARMACEUTYCZNA I SĄDOWA.

OGÓLNA CHEMJA PRZEMYSŁOWA I MASZYNOZNAWSTWO CHEMICZNE.

ELEKTROCHEMJA TECHNICZNA.

GLEBA I NAWOZY SZTUCZNE. PRZEMYSŁ SOLNY.

PRZEMYSŁ FERMENTACYJNY. SKROBIA I CUKIER.

WIELKI PRZEMYSŁ NIEORGANICZNY.

SZKŁO, CEMENT I INNE MATERJAŁY OGNIOTRWAŁE, BUDOWLANE I DROGOWE.

WĘGIEL, PALIWO GAZOWNICTWO, SMOŁA I KOKS.

ROPA NAFTOWA, GAZ ZIEMNY, ASFALT, WYTWORY SUCHEJ DYSTYLACJI DREWNA, PALIWO CIEKŁE.

DREWNO, WYTWORY JEGO, DYSTYLACJI, CELULOZA I PAPIER, JEDWAB SZTUCZNY.

MATERJAŁY WYBUCHOWE I GAZY BOJOWE.

BARWNIKI I CHEMJA WŁÓKIENNICZA.

FARBY, POKOSTY, ŻYWICE, WOSKI I MASY PLASTYCZNE, PRZEMYSŁ TŁUSZCZOWY.

SKÓRA I KLEJ. GARBNIKI.

SZKOLNICTWO I DYDAKTYKA.

PISMIENNICTWO CHEMICZNE.

HISTORJA CHEMJI, PERSONALJA.

TOWARZYSTWA, INSTYTUCJE I ZJAZDY NAUKOWE I ZAWODOWE, RUCH ZAWODOWY.

NAUKOWA ORGANIZACJA, NORMALIZACJA, HIGJENA I BEZPIECZENSTWO.

ORGANIZACJE PRZEMYSŁOWE, OPISY, STATYSTYKA, SPRAWY HANDLOWE I PRAWNE, PROPAGANDA, KONKURSY I WYSTAWY.

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO
WYDAWANY Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO

ROCZNIK XVII STYCZEŃ 1933 I

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

Wpływ umiarkowanej hydrolizy na skład chemiczny drewna [1]

Influence de l'hydrolise moderée sur la composition chimique du bois

J. WIERTELAK

Nadeszło 31 stycznia 1931

I. Wstęp.

Hydrolizą drewna zajmowano się już bardzo dużo, o czem świadczy bogata niezmiernie literatura tego problemu[2]). Głównym tematem prawie wszystkich doświadczeń była hydroliza drewna spowodowana kwasami, czy to w roztworach stężonych, czy też rozcieńczonych; rzadziej zajmowano się hydrolizą przy pomocy kwasów w stanie gazowym, a już ilościowe badania nad hydrolizą drewna zapomocą czystej wody są nader skąpe (9). Dalej, z niewielu wyjątkami, uwaga badacza skierowana była głównie na wydajność cukru otrzymywanego w procesie, i ograniczano się zwykle tylko do wagowego oznaczenia ilości drewna pozostałego po hydrolizie. Jednakże zbadanie składu chemicznego pozostałości po hydrolizie mogłoby się przyczynić do wyświetlenia tego tak zawiłego procesu, a odpowiednia zmiana warunków doświadczenia umożliwiłaby uchwycenie pogłębienia się hydrolizy w ilościowe cyfry.

Niema już wątpliwości, że celuloza zupełnie zhydrolizowana daje glukozę, na co wskazują prawie ilościowe wydajności otrzymywane przez szereg autorów[3]). Przy stosowaniu kwasów rozcieńczonych, a tem więcej wody, i gdy celuloza jest w ścisłym zespole z inną substancją, jak n. p. w drewnie, nie przebiega hydroliza do końca, a zatrzymuje się, zależnie od warunków doświadczenia, na różnych stanach pośrednich. Ruttan (13) przypuszcza, że podczas łagodnej hydrolizy drewna tylko odmiana nietrwała celulozy bywa zhydrolizowana, zaś prawdziwa celuloza nie podlega poważniejszym zmianom. Desparmet (14) wnioskuje na podstawie swych doświadczeń, że drewno zawiera dwie grupy polisacharydów, które ulegają hydrolizie z różną szybkością. Grupa pierwsza hydrolizuje się łatwo, przyczem mało wpływa na szybkość jej rozkładu zmiana ciśnienia czy stężenia kwasu, podczas gdy szybkość przemiany drugiej grupy jest daleko mniejsza i podlega wyraźnie wahaniom ciśnienia lub stężenia środka hydrolizującego. Niestety zastosowaniu zbyt wysokich temperatur lub ciśnień przeciwstawia się znany fakt, że również szybkość rozkładu utworzonej glukozy wzrasta w tych warunkach. Stwierdzili to doświadczalnie Voerkelius (15), Kauko (16), Kressmann (17), i Desparmet (14). Podobnie zwiększenie stężenia środka hydrolizującego powoduje rozkład utworzonej glukozy, jak to wykazali Sherrard i Gauger (18). Doświadczenia Cohoe'ego (19) dowodzą niezbicie, że hydroliza celulozy w drewnie postępuje stopniowo i cała celuloza może być zamieniona na glukozę, jeśli produkt hydrolizy usunąć zawczasu z naczynia, w którem proces się odbywa. W ten sposób przez kolejne hydrolizowanie tej samej porcji opiłek drzewnych zapomocą 0,5 — 3% *HCl* udało mu się uzyskać wydajność do 60% cukrów redukujących. Proces hydrolizy drewna zaciemnia się jeszcze przez to, że podczas odbudowy celulozy przez hydrolizę otrzymuje się obok glukozy również wyższe węglowodany, które trzeba dopiero wtórnie zhydrolizować, aby otrzymać glukozę (20). Tych kilka uwag wystarcza, aby zobrazować, że problem hydrolizy drewna, mimo wielkiej ilości prac wykonanych, nie jest bynajmniej rozwiązany i że najmniejszy choćby przyczynek na tem polu jest pożądany.

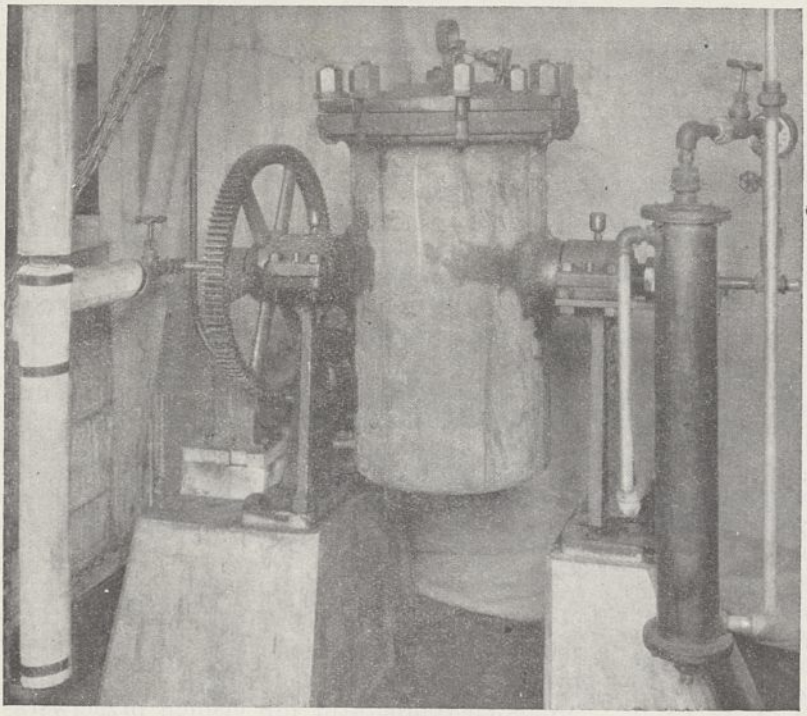
Pracę niniejszą podjęto w celu zbadania stopniowej hydrolizy drewna przy użyciu wo-

[1]) Praca ta wykonana została w Laboratorjum Przetworów Leśnych Stanów Zjednoczonych A. P. (Forest Products Laboratory) w Madison, Wisconsin, w 1929 r., a referowana na konferencji programowej Służby Leśnej Ministerstwa Rolnictwa Stanów Zjednoczonych w dniu 30 kwietnia 1930 r. i na posiedzeniu Oddziału Poznańskiego Polskiego Towarzystwa Chemicznego w dniu 5 grudnia 1930 r.

[2]) Dobry przegląd literatury problemu do odpowiednich lat dają Monografje (1), (2), (3) spisu literatury, podanego na końcu pracy. Przegląd hydrolizy celulozy podano w pracach (4), (5), (6), (7), (8).

[3]) Między innymi otrzymali Willstätter i Zechmeister (10) 99,5%, a Monier-Williams (11) 99,38% glukozy przy hydrolizie bawełny; Sherrard i Froehlke (12) otrzymali 88% glukozy przy hydrolizie celulozy z drzewa.

dy i rozcieńczonego kwasu siarkowego w wyższych temperaturach i w zwiększonem ciśnieniu. Przypuszczano, że analiza chemiczna stałej pozostałości po hydrolizie, obok zwykłych oznaczeń cukru, przyczyni się wydatnie do oświetlenia procesu. Jak wspomniano, analizę pozostałości po hydrolizie podano tylko w nie-



Rycina 1.
Kocioł obrotowy do hydrolizy opiłek drzewnych.

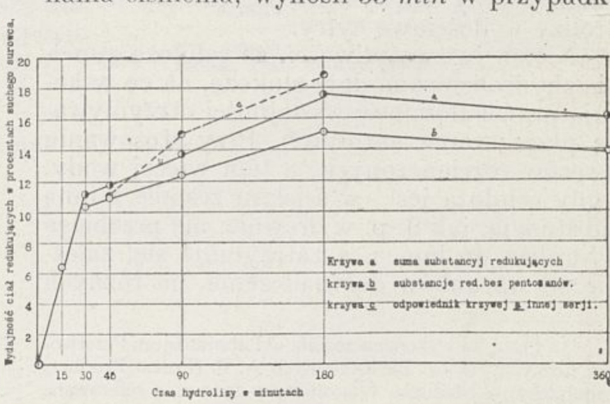
wielu wypadkach, i omówi się dane te przy zestawieniu wyników niniejszej pracy.

Część doświadczalna.

Hydrolizę drewna przeprowadzano w kotle obrotowym (rycina 1) zaopatrzonym w otwory dla dopływu i odpływu pary poprzez osie i w chłodnicę, służącą do skraplania par uchodzących.

Doświadczenia wstępne hydrolizy miały na celu znalezienie najlepszych warunków postępowania. I tak dla ciśnienia kierowano się danemi Kressmann'a (17), który w wyczerpującej pracy zbadał wpływ ciśnienia na wydajność cukrów podczas łagodnej hydrolizy. Najlepszą wydajność otrzymuje się według niego przy ciśnieniu od 7,5 do 8,5 *atm;* w dalszych doświadczeniach stosowano zatem stale ciśnienie maksymalne 8,17 *atm.* Co do najstosowniejszego czasu trwania hydrolizy znajdujemy w literaturze szereg różniących się danych dla różnych stężeń kwasu; natomiast dla wodnej hydrolizy wogóle odpowiednich danych nie znaleziono. Przeprowadzono zatem kilka seryj hydrolizy na dobrze wymieszanych opiłkach sosnowych z pewnego tartaku kalifornijskiego (bez ściśle wiadomego pochodzenia opiłek co do gatunku drzewa) li tylko w celu określenia wpływu czasu na ilość otrzymanych produktów. Ciśnienie wynosiło 8,17 *atm*, hydrolizowano tylko wodą, inne warunki, jak w poniżej opisanych doświadczeniach głównych. Wyniki przedstawiono na wykresach ryciny 2. Czytamy z nich, że najwyższą wydajność cukrów redukujących i pentozanów otrzymuje się coprawda dopiero w przydługiej hydrolizie 180 *min*, jednakże już od 30 *min* wzwyż wzrasta wydajność produktów tylko powoli. Dla dalszych doświadczeń przyjęto wobec tego czas 45 *min.*

Do głównych doświadczeń użyto opiłek tartacznych sosny białej, *Pinus strobus*, *L.* Napełniano kocioł zważoną próbką nieprzesiewanych trocin i dodawano doń wody względnie kwasu w ilości i stężeniu, jak podano w tablicy 1. Czas gotowania wynosił 45 *min*, ciśnienie maksymalne 8,17 *atm.* Kocioł ogrzewano przez wpuszczanie doń bezpośrednio pary przegrzanej, przyczem podczas całego trwania gotowania utrzymywano łagodny jej odpływ. Pary upustowe skraplano i poddawano analizie jako t. zw. kondensat. Całkowity czas odpływu pary, aż do wyrównania ciśnienia, wynosił 55 *min* w przypadku



Rycina 2.
Wydajność ciał redukujących podczas hydrolizy opiłek wodą w zależności od czasu.

hydrolizy wodnej, 70 *min* przy hydrolizie 0,5%-ym H_2SO_4, a 54 *min* przy hydrolizie 2%-owym H_2SO_4[4]). Po każdem gotowaniu ważono produkty otrzymane, mianowicie kon-

[4]) Wszystkie gotowania przeprowadził p. E. Beglinger z Sekcji Chemicznej Forest Products Laboratory.

densat, ciecz z kotła i stałą pozostałość i pobierano średnie ich próbki dla analizy.

Analiza chemiczna obejmowała: 1) Oznaczenie substancyj redukujących metodą Allihn'a (21) w kondensacie, cieczy z kotła i cieczy otrzymanej przez dokładne wypłókanie opiłek pozostałych po gotowaniu. 2) Oznaczenie substancyj dających furfurol przez dystylację z 12% HCl (22). 3) Hydrolizę wtórną cieczy z kotła zapomocą 5% H_2SO_4 w ciągu

TABLICA 1.

Warunki doświadczeń i wydajności produktów otrzymanych podczas hydrolizy opiłek białej sosny.

Czas gotowania 45 *min*, ciśnienie maksymalne 8,17 *atm*.

	Dośw. 1	Dośw. 2	Dośw. 3
Środek hydrolizujący	woda	0,5% H_2SO_4	2% H_2SO_4
Materjały wyjściowe:			
Opiłki podsuszone	3,61 *kg*	3,36 *kg*	2,22 *kg*
Opiłki suche	3,45 „	3,13 „	2,08 „
Woda dodana [1])	8,46 „	7,60 „	5,05 „
Kwas (jako 100% H_2SO_4)	0 „	15,6 *g*	41,5 *g*
Produkty otrzymane:			
Opiłki mokre	14,72 *kg*	11,43 *kg*	8,50 *kg*
Opiłki suche	3,18 „	2,72 „	1,80 „
Ciecz z kotła	9,16 „	11,61 „	8,21 „
Kondensat	30,98 „	20,96 „	35,02 „
Substancje redukujące, obliczone jako glukoza:			
w opiłkach	5,04 %	9,46 %	6,63 %
w cieczy z kotła	1,32 %	2,66 %	2,43 %
w cieczy z kotła rehydrolizowanej	2,47 %	2,68 %	2,16 % [2])
w kondensacie	0,15 %	0,42 %	0,375 %
Zawartość pentozanów			
w cieczy z kotła	0,31 %	0,61 %	0,48 %
w kondensacie	0,06 %	0,236 %	0,22 %
Ciężar właściwy, oznaczony wagą Westphal'a			
cieczy z kotła	1,012	1,013	1,012
kondensatu	1,001	1,001	1,001
Wydajność w procesie hydrolizy [3])			
1. wszystkich pentozanów w cieczy z kotła i kondensacie	1,38 %	3,85 %	5,60 %
2. wszystkich cukrów redukujących (jako glukoza)	8,14 %	17,08 %	16,06 %
3. wszystkich cukrów redukujących z wtórnej hydrolizy	3,05 %	0	0
Całkowita wydajność substancyj redukujących, otrzymanych w procesie. [3])	12,5 7%	20,93 %	21,66 %

[1]) Całkowita ilość wody działającej w hydrolizie jest sumą wody dodanej i wilgoci obecnej w opiłkach wyjściowych i wynosi 2,5 razy masę opiłek użytych w procesie.

[2]) W trzecim doświadczeniu spowodowała hydroliza wtórna już rozkład glukozy.

[3]) W procentach suchej masy drewna użytego do doświadczeń.

TABLICA 2.

Skład chemiczny drewna sosny białej przed i po hydrolizie, trwającej 45 *min* pod ciśnieniem 8,17 *atm*.

W procentach, obliczonych na podstawie ciężaru suchych niehydrolizowanych opiłek.

	Opiłki pierwotne	Dośw. 1	Dośw. 2	Dośw. 3
Sposób hydrolizy	—	hydroliza wodna	hydroliza 0,5% H_2SO_4	hydroliza 2% H_2SO_4
Strata na wadze, spowodowana hydrolizą:	0	7,75	13,04	13,57
Wilgoć	2,98	1,86	4,73	5,00
Popiół	0,251	0,148	0,215	0,206
Substancje rozpuszczalne:				
w wodzie zimnej	5,85	9,39	4,93	7,12
w wodzie gorącej	7,12	10,89	8,37	9,23
w 1% *NaOH*	24,57	23,58	15,76	21,76
w eterze	4,96	4,83	6,39	3,23
w benzenie-alkoholu (2:1)	10,11	13,08	15,92	16,73
Lignina	28,49	30,48	28,36	28,70
Celuloza Cross'a i Bevan'a	53,45	44,92	42,17	41,60
Alfa celuloza	37,45	34,64	33,02	32,53
Beta celuloza	0	0,84	7,63	8,77
Gamma celuloza	16,00	9,44	1,52	0,30
Pentozany (całkowite)	9,45	6,12	5,56	4,99
Pentozany (celulozowe)	4,32	2,69	1,64	0,40
Metoksyl (całkowity)	5,34	5,10	5,24	5,35
Metoksyl w ligninie	3,41	3,73	3,90	3,82
Kwas octowy oznaczony przez hydrolizę	0,97	0,83	0,62	0,57
Całkowita wydajność ciał redukujących, otrzymanych w procesie	0	12,57	20,93	21,66
Stosunek straty ciężaru wskutek hydrolizy do ilości ciał redukujących	—	0,617	0,623	0,626

Uwaga: Próbki do analizy zmielono i przesiano i porcja opiłek przechodząca przez sito o 23 okach a zatrzymana przez sito o 31 okach na *cm* linjowy została użyta do analizy chemicznej. Wszystkie dane są średnie co najmniej dwóch zgodnych wyników analizy.

3; 3,5 i 4,5 godzin i oznaczenie substancyj redukujących tej wtórnie zhydrolizowanej cieczy. 4) Analizę chemiczną drewna sosny białej przed hydrolizą i opiłek pozostałych po hydrolizie według metod, przyjętych w Forest Products Laboratory a opublikowanych przez Bray'a (23) i Bray'a i Wiertelaka [5]) (22). Celulozy Cross'a i Bevan'a nie bielono, lecz po końcowem traktowaniu siarczynem sodowym wymyto ją, wysuszono i zważono.

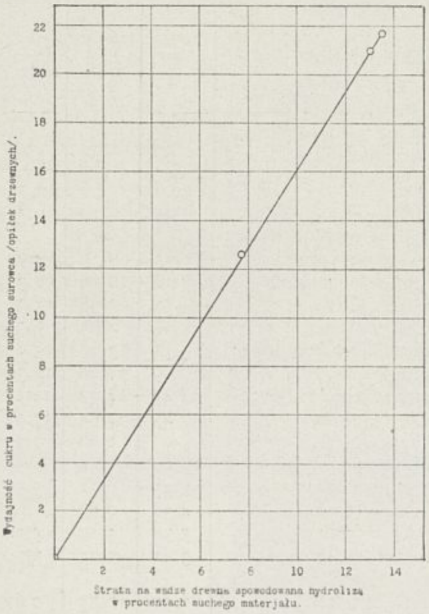
Wyniki analiz chemicznych podano w tablicy 1 i 2.

Rycina 3 przedstawia zależność między stratą na wadze drewna spowodowaną hydrolizą, a wydajnością substancyj redukujących, ryciny 4 i 5 uwidoczniają zmiany niektórych składników chemicznych drewna spowodowane hydrolizą.

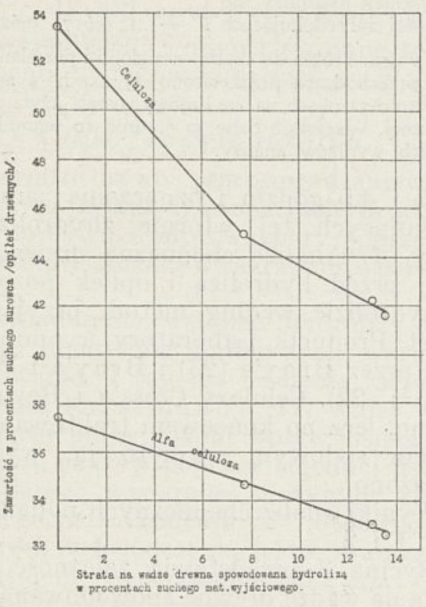
[5]) Odbitkę pracy Bray'a i Wiertelaka wysyła bezpłatnie, za zwrotem kosztów przesyłki, Zakład Chemji Ogólnej U. P. Oddział Chemji i Technologji Chemicznej Drewna, Poznań, ul. Gołęcińska 11.

III. Wnioski.

Jak wspomniano na wstępie, tylko nieliczne dane spotkać można w literaturze co do pozostałości po hydrolizie drewna. Wyniki otrzymane w niniejszej pracy można porównać z danemi Sherrard'a i Blanco (24), osiągniętemi podczas hydrolizy białego świer-

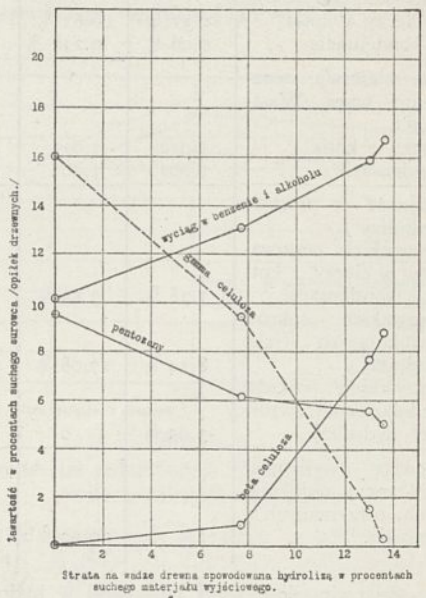


Rycina 3.
Zależność między stratą na wadze drewna, spowodowaną przez hydrolizę a wydajnością substancyj redukujących.



Rycina 4.
Zmiany celulozy Cross'a i Bevan'a i alfa celulozy spowodowane hydrolizą drewna.

ku zapomocą 2,5%-go H_2SO_4 pod ciśnieniem. Równoległość obu prac jest prawie zupełna z tem, że obecnie otrzymano takie same lub lepsze skutki hydrolizy, stosując łagodniejszy środek hydrolizujący. Tłumaczyć to należy użyciem autoklawu rotacyjnego, obracającego się po osi prostopadłej do cylindrycznych ścian naczynia (rycina 1), co umożliwia doskonałe mieszanie podczas ruchu. Znajdujemy zatem tu i tam ten sam kierunek zmian powstałych w drewnie, a mianowicie spadek celulozy, prawie żadnej zmiany ligniny i wybitne zmniejszenie się pentozanów oraz kwasu octowego, oznaczonego przez hydrolizę. Opiłki hydrolizowane wykazują również coraz większą ilość substancyj rozpuszczalnych w benzenie-alkoholu, co wskazywałoby na to, że i nieligninowe inkrusty celulozy uległy odbudowie naskutek hydrolizy. Szczególnie interesujące zmiany zaobserwowano w celulozie Cross'a i Bevan'a. Wydajność jej spada równolegle i prawie identycznie jak ciężar opiłek hydrolizowanych. Przytem jednak i wewnętrznie celuloza ulega zasadniczym zmianom. Zmiany kierunkowo podobne zauważyli Sherrard i Blanco (24), choć w mniejszym stopniu. Przy stopniowo coraz to silniejszej hydrolizie ilość α-celulozy[6]) spada w wypadkach krańcowych z 37,45 na 32,53%, a γ-celulozy jeszcze więcej, bo z 16,00 na 0,30%, podczas gdy zawartość β-celulozy wzrasta z 0 na 8,77%. Wydaje się zatem, że celuloza ulegająca dyspersji w ługu 17,5%-ym tworzy z powodu uprzedniej hydrolizy większe cząstki koloidowe, ulegające łatwo koagulacji pod wpływem kwasu. Część ich naturalnie rozkłada się na węglowodany niższe. Miller i Swanson (25) otrzymali naogół wyniki podobne do zaobserwowanych w niniejszej pracy. Najwyższa strata celulozy wynosiła u nich 10% suchej wagi drewna, podczas gdy lignina pozostała bez zmiany, gdy biały świerk hydrolizowano 3% kwasem sol-



Rycina 5.
Zmiany niektórych składników drewna spowodowane jego hydrolizą.

---

[6]) α-celuloza jest to pozostałość po traktowaniu celulozy Cross'a i Bevan'a 17,5% *NaOH*, β-celuloza ta część rozpuszczonej w *NaOH* celulozy, którą wytrąca kwas octowy, a γ-celuloza ta część celulozy, która trwale, nawet po działaniu kwasem, pozostaje rozpuszczona.

nym. Hawley i Campbell (26) stwierdzili ten sam kierunek zmian naskutek hydrolizy, przyczem w ich pracy stężenie kwasu solnego dochodziło do 15%. Nawet wtedy zawartość celulozy w pozostałem drewnie wynosiła jeszcze 32,7%, a lignina ucierpiała mimo wysokiego stężenia kwasu mało, tracąc 2,6% swej masy. Jedynymi badaczami, którzy wzmiankują o hydrolizie drewna zapomocą czystej wody, są Sherrard i Davidson (9). Hydroliza wodna białego świerku spowodowała, jak w obecnej pracy, spadek suchej masy opiłek i odpowiednie straty w pentozanach i celulozie Cross'a i Bevan'a. Kolejna czterokrotna hydroliza pod ciśnieniem 7,8 *atm* zapomocą 2%-go H_2SO_4 tej samej próbki drewna zaatakowała jednak również wyraźnie ligninę.

W tablicy 2 widać, że zawartość ligniny i metoksylu w opiłkach jak i w ligninie podlega małym wpływom podczas hydrolitycznego procesu.

Co do wydajności substancyj redukujących, to z wykresów ryciny 2 czytamy, że przy zwiększaniu czasu trwania hydrolizy ilość tych ciał wzrasta aż do 180 *min*, poczem spada naskutek rozkładu glukozy pod wpływem zbyt długiego działania podwyższonej temperatury. Należy zatem i ten przypadek zaliczyć do wspomnianych na wstępie zaostrzeń warunków hydrolizy, powodujących rozkład glukozy. Ilość otrzymanych ciał redukujących jest proporcjonalna do straty suchej masy opiłek, co jest samo przez się zrozumiałe (rycina 3). Działanie kwasem jest bardziej wydajne, niż wodą, dając blisko dwukrotnie więcej substancyj redukujących, natomiast czterokrotne zwiększenie stężenia kwasu nie dało odpowiednio zwiększonej ilości cukrów.

Reasumując wyniki niniejszej pracy przychodzimy do wniosku, że:

1) Najlepszą wydajność ciał redukujących w wodnej hydrolizie drzewa pod ciśnieniem 8,17 *atm* otrzymuje się w 180 *min;* jednak już od 30 *min* wzwyż wydajność wzrasta powoli.

2) Hydroliza 0,5%-ym H_2SO_4 w 45 *min* daje prawie dwukrotnie większą ilość ciał redukujących, niż hydroliza wodna w tych samych warunkach.

3) Podczas hydrolizy drewna ulegają rozkładowi przedewszystkiem pentozany celulozowe jako najbardziej wrażliwe substancje; przytem również inne składowe celulozy zostają zhydrolizowane, a celuloza ulega wewnętrznym zmianom. Część tej celulozy, która ulega dyspersji pod wpływem 17,5% *NaOH*, zostaje łatwo wytrącona przez kwasy, tworząc daleko większą ilość β-celulozy, niż w przypadku celulozy otrzymanej z niehydrolizowanego drewna.

Spełniam miły obowiązek dziękując w tem miejscu Dyrekcji Forest Products Laboratory za przyjęcie mnie do laboratorjum oraz oddanie mi do dyspozycji wszelkich urządzeń i udogodnień, p. Dr. Earl C. Sherrard'owi za cenne wskazówki w toku pracy oraz p. E. Beglinger'owi za wykonanie gotowań w autoklawie obrotowym. Niemniejsze podziękowanie należy się Ministerstwu Wyznań Religijnych i Oświecenia Publicznego za umożliwienie pracy przez wysłanie mnie na studja.

Madison, Wis. U. S. Forest Products Laboratory,
Poznań, Zakład Chemji Ogólnej U. P.

SUMMARY.

The highest yield of reducing substances in the hydrolysis of sawdust under a pressure of 120 pounds per square inch is obtained in 180 minutes, but already from 30 minutes on the sugar yield increases slowly. Hydrolysis under pressure with the use of water produces about half of the amount of reducing sugars than when 0,5% acid is used. During the hydrolysis of wood, pentosans in cellulose as the most sensitive part of the wood substance are attacked first. In addition, other parts of the cellulose are also hydrolyzed. 17,5% *NaOH* disperses part of the Cross-Bevan cellulose isolated from hydrolyzed sawdust, but the dispersed particles flocculate readily forming a much higher amount of beta cellulose than in the case of cellulose obtained from untreated wood.

LITERATURA.

1. L. F. Hawley i L. E. Wise, The Chemistry of Wood, Chemical Catalog Co. New York, 1926, str. 211 — 232.
2. A. W. Schorger, The Chemistry of Cellulose and Wood, Mc. Graw Hill Book Co. New York, 1926, str. 335—357.
3. E. Hägglund, Holzchemie, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1928, str. 176 — 194.
4. T. Koerner, Z. angew. Chem. **21** 2353 (1908).
5. C. G. Schwalbe, Die Chemie der Cellulose, Gebr. Borntraeger, Berlin, 1911, str. 55 — 78, 341 — 348.
6. W. Schultz, Zur Kenntnis der Cellulosearten, Gebr. Borntraeger, Berlin, 1911, str. 20 — 76.
7. K. Hess, Die Chemie der Cellulose und ihrer Begleiter, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1928, str. 466 — 94.
8. A. J. Hall, Cotton cellulose, Van Nostrand Company, New York, 1924, str. 89 — 113.
9. E. C. Sherrard i P. B. Davidson, nieopublikowana praca. Projekt 150 Forest Products Laboratory (1929).
10. R. Willstätter i L. Zechmeister, Ber. **46,** 2401 (1913).
11. G. W. Monier-Williams, J. Chem. Soc. **119,** 803 (1921).
12. E. C. Sherrard and A. W. Froehlke, J. Am. Chem. Soc. **45,** 1729 (1923).
13. R. F. Ruttan, J. Soc. Chem. Ind. **28,** 1290 (1909).
14. E. Desparmet, Chimie et industrie **21,** Nr. 2 (bis) 571 (1929).
15. G. A. Voerkelius, Woch. Papierfabr. **42,** 852 (1911).
16. Yrjö Kauko, Naturwissenschaften **9,** 237 (1921).
17. F. W. Kressmann, U. S. Dept. Agriculture Bull. **983,** (1922).
18. E. C. Sherrard i W. H. Gauger, Ind. Eng. Chem. **15,** 1164 (1923).
19. W. P. Cohoe, J. Soc. Chem. Ind. **31,** 513 (1912).
20. A. Wohl i K. Blumrich, Z. angew. Chem. **34,** 17 (1921).
21. Porównaj F. W. Kressmann l. c. str. 18.
22. Mark W. Bray i J. Wiertelak, Roczniki Nauk Rolniczych i Leśnych **25,** 203 (1931).
23. M. W. Bray. Paper Trade J. **87,** Nr. 25, 59 (1928).
24. E. C. Sherrard i G. W. Blanco, Ind. Eng. Chem. **15,** 611 (1923).
25. R. N. Miller i W. H. Swanson, Ind. Eng. Chem. **17,** 843 (1925).
26. L. F. Hawley i W. G. Campbell, Ind. Eng. Chem. **19,** 742 (1927).

Praktyczna metoda oznaczania stopnia wilgotności prochu bezdymnego nitrocelulozowego

Une méthode pratique et rapide de dosage du taux d'humidité dans la poudre sans fumée

Inż. TADEUSZ SMIŚNIEWICZ i Inż. WIESŁAW WYKOWSKI

Nadeszło 23 października 1931

Dawne badania Vieidille'a i najnowsze. Muraour'a stwierdzają zgodnie, że zawartość wilgoci w prochu wpływa znacznie na jego szybkopalność, oraz własności balistyczne. Proch wilgotny będzie się palił wolniej suchszy — prędzej, a mianowicie 1% wilgotności prochu zmniejsza jego szybkopalność o około 10%, jednocześnie zmniejszając energję prochu o 10—13%. Z pomiędzy różnych własności balistycznych prochu do najważniejszych należą: szybkość początkowa pocisku i ciśnienie maksymalne gazów. Zależnie od wilgotności prochu obydwie te wielkości zmieniają się w dość szerokich granicach, co pozwala producentowi na regulowanie własności balistycznych prochu przez doprowadzenie go do pewnego stopnia nawilżenia. Ze względów jednak strzelniczych jest pożądanem, aby proch w okresie przechowywania w magazynie nie zmieniał swych własności, co sprowadza się w praktyce do ściśle określonych metod fabrykacji, jak również do ustalenia pewnych, ściśle ograniczonych tolerancyj na wszelkie właściwości prochu, a więc i dla zawartości wilgoci. Proch bezdymny nitroglicerynowy wyróżnia się małą higroskopijnością, natomiast nitrocelulozowy jest przeciwnie bardzo pod tym względem wrażliwy. Przy zetknięciu się z powietrzem szybko pochłania wilgoć, lub też ją traci, zależnie od stopnia nasycenia powietrza parą wodną. Ta wrażliwość prochu na stan wilgotności powietrza stanowi poważną trudność techniczną, gdyż podczas fabrykacji proch w ciągu znacznego czasu styka się z powietrzem, a więc stopień jego nawilżenia zmienia się ciągle. Przez zastosowanie odpowiednich metod suszenia i nawilżania udaje się jednak otrzymać proch o żądanym stopniu wilgotności.

Niemniej jednak zagadnienie nie jest takie proste i wymaga obsługi bardzo wyrobionej, która prawie intuicyjnie musi odczuwać, jak zmienia się wilgotność prochu w czasie końcowych okresów fabrykacji.

Dla ułatwienia majstrowi tej pracy, w salach gdzie proch się miesza, sortuje, przesiewa i magazynuje, umieszcza się higrometry, wskazujące stale procentowość nasycenia powietrza wilgocią. Niezależnie od tego bardzo częsta laboratoryjna kontrola stopnia wilgotności prochu jest niezbędna.

Oznaczenie laboratoryjne absolutnej wilgotności jest rzeczą niezmiernie trudną, gdyż proch nitrocelulozowy zawiera prócz wilgoci szereg innych składników lotnych, i wreszcie główny składnik prochu — nitroceluloza jest produktem stosunkowo łatwo rozkładającym się, z wydzieleniem produktów lotnych. Poważną trudność dla oznaczenia ścisłego stanowi również charakter koloidalny, żelowy samego prochu. Wszystkie te przyczyny powodują, że normalny sposób oznaczania wilgoci przez suszenie do stałej wagi jest w tym wypadku niemożliwy do zastosowania praktycznego.

Suszenie w niskiej temperaturze pod próżnią, albo wprost pod próżnią nad kwasem siarkowym, chlorkiem wapnia lub P_2O_5 jest pewniejsze, lecz wymaga znacznej ilości czasu i szeregu innych warunków, czyniących ten sposób mało praktycznym w stosowaniu, szczególnie dla kontroli ruchu.

Normalnie w praktyce stosuje się więc metody czysto konwencjonalne, polegające na oznaczaniu straty wagi próbki prochu po suszeniu jej przez ściśle określoną ilość godzin, w pewnej umówionej temperaturze. Ze względu na ścisłość wyrażenia, otrzymaną różnicę wagi nazywa się nie wilgotnością, lecz t. zw. ciałami lotnemi prochu. Istnieje wiele metod umówionych, różniących się w zasadzie tylko doborem temperatury i czasu suszenia. Wszystkie te metody, jako konwencjonalne, tylko wówczas będą miały wartość, jeżeli wszelkie warunki oznaczenia będą zupełnie ściśle sprecyzowane, aż do najdrobniejszych szczegółów. Badania własne, jak również i obce, wykazały dowodnie, że w tym wypadku żadnego z czynników lekceważyć nie należy.

Wymieńmy tutaj dla przykładu wszystkie te czynniki, które należy brać pod uwagę przy wykonywaniu oznaczenia t. zw. ciał lotnych prochu metodą suszenia.

Przedewszystkiem musi być ustalony typ suszarki, sposób jej wentylacji, jej wielkość, sposób umieszczenia termometru, według którego nastawia się temperaturę suszarki. Kulka z rtęcią termometru winna być umieszczona na wysokości badanej próbki, a z tem wiąże się też ściśle wybór półki w suszarce, na której umieszcza się badane próbki. Następnie należy ustalić normalną gęstość załadowania suszarki prochem, a co zatem idzie, wielkość próbki i ich ilość normalną. W dalszym ciągu bardzo duże znaczenie ma wybór wielkości, kształtu i rodzaju materjału, z którego jest zrobione naczynie dla próbki. Zupełnie inny wynik otrzymamy w naczyniu szklanem, inny w aluminjowem. W naczyńkach aluminjowych wysokich otrzymamy na ciała lotne wartości mniejsze, niż w płaskich. Wreszcie stopień rozdrobnienia prochu również nie jest bez wpływu na oznaczenie; zależnie od tego, czy ten sam proch będzie pokrajany drobno, czy też będzie badany w dużych kawałkach, znalezione ilości ciał lotnych będą większe lub mniejsze. W dalszym ciągu, nie bez wpływu na wyniki, będzie rodzaj próbek umieszczonych jednocześnie w suszarce. O ile próbki włożone jednocześnie do suszarki będą różniły się znacznie między sobą zawartością ciał lotnych, wówczas wyniki otrzymane dla próbek suchszych będą mniejsze, niż gdyby wszystkie próbki były wzięte z tego samego suchszego prochu.

R e g u ł y s u s z e n i a b ę d ą t y l k o w ó w c z a s m i a r o d a j n e, o i l e d o b a d a n i a j e d n o c z e s n e g o w t ę j s a m e j s u s z a r c e b ę d ą w z i ę t e p r ó b k i p r o c h ó w, z a w i e r a j ą c e % c i a ł l o t n y c h n i e p r z e k r a c z a j ą c y z b y t n i o n o r m p r z y j ę t y c h.

Z pomiędzy wymienionych czynników jedne większą, drugie mniejszą odgrywają rolę, ale żadnego z nich lekceważyć nie można, o ile chcemy mieć dane wzajemnie z sobą porównywalne. Oczywiście jest zrozumiałe, że najważniejszym jest wybór temperatury i czasu suszenia; ciała lotne znalezione przez suszenie 4 *godz* w 60^0 będą się znacznie różniły od tychże, znalezionych przez suszenie 6 *godz* w 100^0. Obydwie te metody nie dadzą nam absolutnego wyniku, niemniej jednak stosując stale jedną z tych metod, przyzwyczajamy produkcję do jej wskazań, które stają się w ten sposób przez tradycję czemś praktycznie absolutnem.

Przy oznaczaniu ciał lotnych metodą suszarkową jest jeszcze jedna trudność, która w pewnych wypadkach praktycznych nie jest łatwa do pokonania, tak, że znalezione wyniki należy postawić pod znakiem zapytania. Do oznaczenia ciał lotnych bierze się próbki wagi około 10 *g*. Ta ilość winna przedstawiać średnią próbkę badanej jednostki produktu, której wielkość niejednokrotnie przekracza 10000 *kg*.

O ile proch jest drobnoziarnisty i posiada ziarna o wysokim stopniu symetrji, jak np. kwadraciki, kulki, krótkie cylinderki, rurki, sześcianki i t. p., wówczas wzięcie próbki średniej jest zwykle łatwiejsze, natomiast gdy ziarna prochowe są duże i mają kształt np. dłuższych lub krótszych pasków czy rurek, wówczas wzięcie próbki jest już znacznie trudniejsze. Aby dobrze wziąć próbę 10 *g*, trzeba brać bardzo wiele pasków, krając je na drobniejsze kawałki i z kawałków pokrajanych znów brać średnią próbę. Pomijając kłopotliwość tych operacyj, należy wziąć jeszcze pod uwagę higroskopijność materjału, który łatwo w tych warunkach w czasie przygotowania próbki może zmienić swą zawartość ciał lotnych i znalezione potem wyniki będą zupełnie fałszywe. Szczególne trudności występują zwłaszcza przy wykończaniu partji, gdy operujemy wielkiemi jednostkami produktu, gdy poddajemy proch ostatecznemu nawilżaniu lub podsuszaniu. W czasie tych operacyj partja prochu jest rozkładana warstwami, bądź w suszarkach, bądź w nawilżarniach, gdzie znajduje się w zetknięciu powierzchniowem z powietrzem suchem lub wilgotnem, zależnie od potrzeby. Stosując nawet perjodyczne mieszania i dobre krążenie powietrza nie możemy nigdy zagwarantować zupełnej równomierności przebiegu procesów nawilżania czy podsuszania. Ziarna prochu, leżące na powierzchni będą szybciej reagować z otaczającem powietrzem, niż leżące w głębszych warstwach. Już sam przypadkowy spo-

sób uwarstwienia i rozkład prądów powietrza może spowodować, że nawet ziarna leżące w tych samych głębokościach będą posiadały różny stopień wilgotności.

Wzięcie w tych warunkach dobrej średniej próby jest prawie zupełnie niemożliwe. To też zdarzały się wszędzie wypadki, że kontrola laboratoryjna przebiegu nawilżania dawała wyniki sprzeczne i sam proces opierać się musiał na rutynie i intuicji doświadczonych robotników. Gdy partja zostanie załadowana do skrzyń hermetycznych i poleży w nich przez pewien czas, wówczas różnice wilgotności poszczególnych ziarn wyrównają się w całej masie i zagadnienie wzięcia próbki stanie się znów proste.

Znalezienie jakiejś praktycznej metody kontroli nawilżania i podsuszania, jak również wogóle szybszej metody oznaczania praktycznego t. zw. ciał lotnych w prochu, było celem naszej pracy.

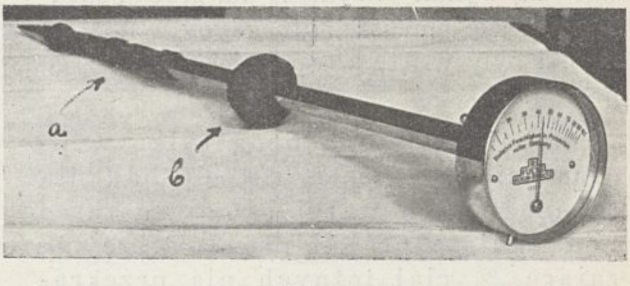
Już badania Beadle'a[1]), a następnie Willa[2]) wykazały, że między higroskopijnością nitrocelulozy i stopniem jej nitracji istnieje dość ścisły związek. Will znalazł, że dla temperatur od 5—25° i nasycenia powietrza wilgocią od 90—100%, suma procentów azotu i wilgoci nitrocelulozy stanowi wielkość stałą, która wynosi średnio 14,6. Inne badania nd higroskopijnością prochów nitrocelulozowych, które podaje Brunswig[3]) wykazują, że między stopniem nasycenia powietrza parą wodną, a wilgotnością prochu nitrocelulozowego istnieje ścisła zależność, jak to uwidocznia poniższa tablica:

I Wilgotność powietrza w % nasycenia .	55	63	66	75	80	83
II Wilgotność prochu w % wagowych .	1,31	1,57	1,67	1,97	2,00	1,91
Stosunek wielkości I : II .	40	40	40	38	40	43

Im stosunek tych dwóch wilgotności będzie się wyrażał liczbą większą, tem proch będzie mniej higroskopijny. Dla każdego typu prochu stosunek obydwóch wilgotności będzie wielkością charakterystyczną. Już pierwsza interpretacja liczb przedstawionych na powyższej tabliczce, jak również prawo Willa, nasuwa szereg wniosków natury praktycznej, między innemi odnośnie do pomiarów wilgotności. Każdemu stężeniu pary wodnej w powietrzu będzie odpowiadał ściśle określony stopień nawilżenia prochu i odwrotnie każdej wilgotności prochu będzie odpowiadała pewna ściśle oznaczona prężność pary nad nim.

Aby więc oznaczyć wilgotność prochu wystarczyłoby oznaczyć prężność pary wodnej nad nim, mając oczywiście uprzednio oznaczone krzywe zależności między wielkościami. Oznaczenie jednak bezpośrednie prężności pary przedstawia w praktyce szereg niedogodności, natomiast łatwiejszym jest pomiar innych funkcyj. Myślą przewodnią pierwszego autora niniejszej pracy było zastosowanie do tych pomiarów higrometru i opracowanie z jego pomocą wykresów, wyrażających zależność funkcjonalną między wilgotnością prochu, oznaczoną jedną z metod konwencjonalnych, a stopniem nasycenia powietrza parą wodną nad badanym prochem. Aby otrzymać wyniki zadowalające należałoby jedynie brać większe ilości prochu do pomiaru i umieścić higrometr w naczyniu zamkniętem, możliwie pełnem prochu. O ile pomysł dałby wynik zadowalający, możnaby uniknąć wielkiej ilości analiz laboratoryjnych i przeprowadzać oznaczenia odrazu na produkcji w ciągu przypuszczalnie niedługiego czasu.

Do przeprowadzenia prób zastosowaliśmy włosowy ,,higrometr kłójnik'' Fuess'a, uwidoczniony na rycinie 1. Dla regulacji tego

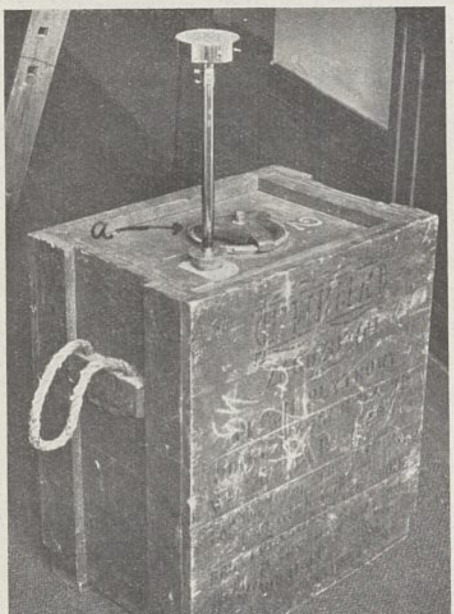


Rycina 1.

higrometru sprawdzano go codziennie psychrometrem Lamprechta, składającym się z termometrów — suchego i wilgotnego, oraz wiatraczka z mechanizmem zegarowym. Następnym przyrządem, użytym do prób, była normalna hermetyczna skrzynia prochowa, mogąca pomieścić ponad 50 *kg* prochu. Branie tak wielkich próbek na produkcji nie

[1]) Chem. News **70**, 247, (1894).
[2]) Mitt.-Zentralst. wiss-tech. Unters. Neubabelsberg 4. (1904)
[3]) Rauchlose Pulver str. 397, 1926.

przedstawia żadnych trudności. Aby zabezpieczyć stosunkowo delikatny higrometr od uszkodzeń, wewnątrz skrzyni prochowej umieszczono rurę miedzianą z drobniutkiemi otworami. Rura zabezpieczająca szła od górnej powierzchni skrzyni, aż do samego jej dna. Dzięki tej rurce można śmiało i prędko włożyć higrometr do skrzyni pełnej prochu. Aby mieć zupełną pewność, że nawet najdrobniejsze ziarna prochu nie dostaną się do wnętrza higrometru, otoczono jego część dziurkowaną gęstą siatką miedzianą (*a*) jak to widać na rycinie 1. Oprócz tego na kłójniku znajdował się korek (*b*) który szczelnie pasował do otworu rury w skrzyni. Całość urządzenia w czasie pomiaru przedstawia rycina 2.



Rycina 2.

W celu przeprowadzenia pomiaru otwierano przykrywę skrzyni (*a*) (rycina 2) i zapełniano możliwie najpełniej całą skrzynię badanym prochem, przykrywę zamykano i do rury wkładano higrometr. W czasie pomiaru starano się utrzymać temperaturę w przybliżeniu stałą, co nie przedstawiało szczególnych trudności.

Pierwszem zagadnieniem było określenie niezbędnej ilości czasu do ustabilizowania się wskazówki higrometru. Poniższa tabliczka wykazuje, jak zmieniały się wskazania psychrometru w czasie, otrzymane w dwóch skrzyniach z tym samym prochem i tym samym higrometrem.

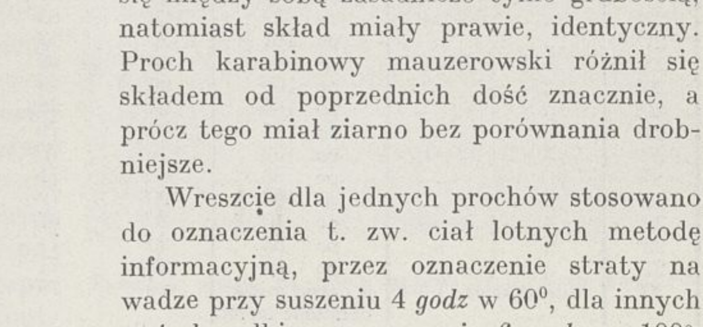
Wilgotność w % po upływie min.	5′	10′	15′	20′	25′	30′	40′	50′
I skrzynia	44	35	32	29	28	27	26,5	26,5
II „	47	40	36	32	29	27	27	27

Jak widzimy z tego, już po upływie 30 minut ustala się wskazówka higrometru, czyli, cały pomiar wraz z załadowaniem trwałby maksymum 45 minut, gdy zwykłe suszarkowe oznaczenia wymagają minimum 5 do 7 godzin.

W dalszym ciągu przystąpiono do opracowania wykresów zależności między wskazaniami higrometru i t. zw. ciałami lotnemi prochu oznaczonemi przyjętą dla danego prochu metodą konwencjonalną. Opracowano w ten sposób krzywe dla trzech gatunków prochów nitrocelulozowych armatnich i jednego karabinowego. Prochy armatnie różniły się między sobą zasadniczo tylko grubością, natomiast skład miały prawie, identyczny. Proch karabinowy mauzerowski różnił się składem od poprzednich dość znacznie, a prócz tego miał ziarno bez porównania drobniejsze.

Wreszcie dla jednych prochów stosowano do oznaczenia t. zw. ciał lotnych metodę informacyjną, przez oznaczenie straty na wadze przy suszeniu 4 *godz* w 60°, dla innych metodę odbiorczą, suszenie 6 *godz* w 100°.

Najpierw opracowano na podstawie 94-ch oznaczeń krzywą zależności dla prochu armatniego najgrubszego Nr. 3, przytem poszczególne punkty brano bądź z różnych faz produkcji, suszenia, nawilżania, mieszania, pakowania, lub wreszcie z magazynu. Jak widzimy z załączonego wykresu I (rycina 3) i z tablicy I,



Rycina 3, wykres I; proch armatni Nr. 3.

odchylenia skrajne od wielkości przeciętnych są stosunkowo niewielkie i wynoszą w procentach wilgotności ± 5%, a w c. l. maks. ± 0,08. W praktyce kontroli nawilżania, czy suszenia odchylenia nie przekraczają połowy tych liczb.

Dla sprawdzenia realnej wartości wyprowadzonej krzywej przeprowadzono szereg pomiarów obydwiema metodami dla prochu armatniego Nr. 3 w czasie nawilżania. Jak widzimy z poniższej tablicy t. zw. ciała lotne znajdywane przez pomiar wilgotności względnej nad prochem są zgodne z wynikami suszarkowemi.

TABLICA 1.

Temp. w bud.	Jednostka prochu Nr 3		Po ilu godz. nawilżania brano próbkę	Pomiar higrometrem			c. l. met.-susz.	Różnica higr.-susz.
	grupa	serja		t^0 prochu	wil. wzgl. pow. nad prochem	znalez. z wykresu c. l.		
23°	1	5—8	po 88	20°	70	1,38	1,41	—0,03
20°	,,	,,	po 112	20°	76	1,68	1,93	—0,25
22°	,,	,,	po 137	20°	S3	2,30	1,95	+0,35
21°	,,	,,	po 161	20°	82	2,30	2,29	+0,01
23°	2	8—12	po 84	20°	68	1,28	1,31	—0,03
20°	,,	,,	po 108	20°	73	1,51	1,52	—0,01
22°	,,	,,	po 133	20°	80	1,95	1,66	+0,29
21°	,,	,,	po 157	20°	79	1,90	1,70	+0,20
23°	3	12—16	po 59	20°	70	1,38	1,27	+0,11
20°	,,	,,	po 83	20°	71	1,42	1,48	—0,06
22°	,,	,,	po 108	20°	79	1,90	1,57	+0,33
20°	4	16—20	po 10	20°	67	1,23	1,22	+0,01
22°	,,	,,	po 35	20°	71	1,42	1,44	—0,02
21°	,,	,,	po 59	20°	71	1,42	1,43	—0,01
20°	Mieszanka gr. 1—4		w czasie miesz.	20°	78	1,82	1,75	+0,07
			obliczone teoret.			1,83	1,81	

Analogicznie przeprowadzono pomiary z prochami Nr. 2 i Nr. 1, a wyniki znalezione są zobrazowane na wykresach II do V. Dla prochu Nr. 2 opracowano wykres na podstawie 130 oznaczeń i podobnież sprawdzono go na szeregu próbek jak dla prochu Nr. 1, co uwidocznia poniższa tabliczka:

TABLICA 2.

Jednostka prochu Nr 2		Wynik oznaczenia higrometrem	Wynik oznaczenia w suszarce
grupa			
54	z nawilżania	1,25—1,28%	1,01—1,17
,,	z dolnego naw.	1,33—1,35%	1,15—1,35
56	z nawilżania	1,15—1,18%	0,89—0,98
,,	z dolnego naw.	1,30—1,35%	1,07—1,24
57	z nawilżania	0,98—0,98%	0,96—1,10
58	,, ,,	1,38—1,38%	1,23—1,48

Jak widzimy wahania oznaczeń higrometrem nie przekraczają 0,05% c. l., podczas gdy przy metodzie suszarkowej różnice dochodzą do 0,25% dla jednej i tej samej próbki. Oczywiście metoda suszarkowa jest bardzo dokładna, ale pobranie 10 *g* przeciętnej próbki przy znacznych różnicach nawilżenia w samym prochu przedstawia ogromne trudności i dlatego oznaczenie higrometrem na próbce 50 *kg*, choć mniej dokładne w zasadzie, jest jednak pewniejsze.

Dla sprawdzenia tych wniosków obserwowano zestawienie szeregu większych jednostek prochowych i okazało się, że zdarzają się wypadki częste w czasie nawilżania, że dwa oznaczenia ciał lotnych metodą suszarkową tej samej próbki różnią się o 0,4%, albo też, że w toku nawilżania c. lotne obniżają się.

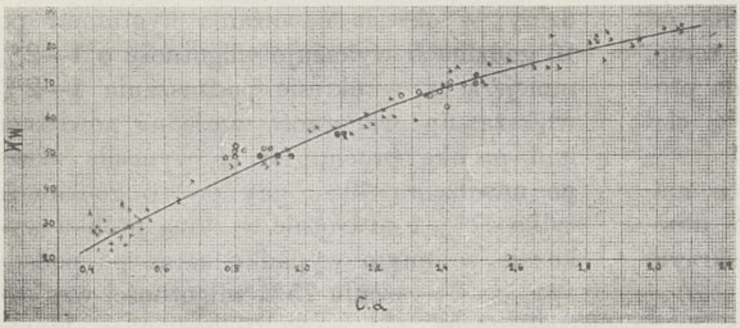
Tablica 3 daje nam parę przykładów, wykazujących wyższość proponowanej metody nad suszarkową w wypadku kontroli przebiegu nawilżania prochu Nr. 2.

TABLICA 3.

Jednostka prochu Nr. 2 grupa	Po ilu godzinach nawilżania brano próbkę	Pomiar higrometrem	Pomiar met. suszarkową
60	po 38	—	1,16%
,,	po 50	1,28%	1,04%
63	po 8	—	0,99%
,,	po 17	1,05%	0,95%
,,	po 21	1,20%	0,83%
,,	po 31	1,35%	1,20%
,,	po 39	1,53%	1,49%

Przy sposobności badania prochu Nr. 2

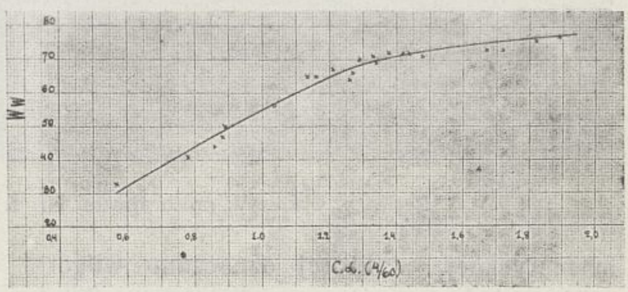
starano się również określić, jaki wpływ ma temperatura prochu na oznaczenie ciał lotnych za pomocą higrometru. Na wykresie II (rycina 4) mamy oznaczenia, wykonane w temperaturze zwykle stosowanej to jest 18—20°, jak również w temperaturach niż-



Rycina 4, wykres II; proch armatni Nr. 2.
○ odpowiada $t^0 = 12^0 - 15^0$
⊙ ,, $t^0 = 25^0 - 30^0$
× ,, $t^0 = 18^0 - 20^0$

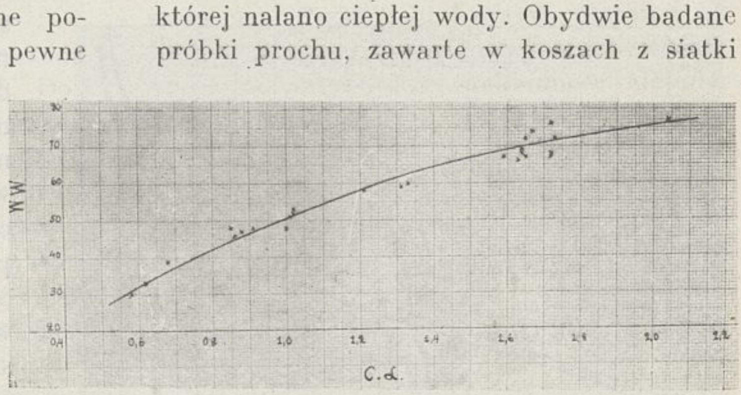
szych i wyższych, od 10 do 30°. Jak widzimy z wykresu, takie niewielkie odchylenia temperatur zmieniają bardzo niewiele wskazania higrometru. Niemniej jednak można zauważyć, że obniżenia temperatury prochu przy pomiarach higrometrycznych zmniejszają cośkolwiek pochylenie krzywej do osi odciętych, a podwyższenie temperatury zwiększa stromość tej krzywej. W praktyce odchylenia spowodowane wahaniami temperatur nie mają istotnego znaczenia dla kontroli procesów fabrykacyjnych prochu. Natomiast już pierwsze higrometryczne pomiary W. Wykowskiego wykazały pewne anormalności i sprzeczności w oznaczeniach ciał lotnych, zależnie od tego, czy proch podsusza się, czy też nawilża. Pomiary przeprowadzone z prochem Nr. 1 były wykonane, biorąc pod uwagę różnicę wskazań higrometrycznych przy nawilżaniu i podsuszaniu. Wyniki tych pomiarów ujmują wykresy III i IV (ryciny 5 i 6). Krzywa nawilżania jest bardziej wypukła, niż krzywa podsuszania, chociaż na końcach łuków obydwie krzywe zbliżają się wyraźnie do siebie. W celu ponownego sprawdzenia tego zjawiska przeprowadzono kolejno stopniowe nawilżanie, a następnie podsuszanie dwóch identycznych próbek prochu Nr. 1 w ten sposób, aby powrócić w końcu do początkowego stanu nawilżania prochu t. j. do ciał lotnych ok. 0,30%.

Proch o wilgotności ok. 0,30% nawilżano najpierw w budynku, w którym powietrze posiadało 50—70% nasycenia parą wodną. Proch rozkładano cienką warstwą na płótnie brezentowem i co pewien czas oznaczano stopień nawilżania metodą suszarkową, oraz mierzono w skrzyni nasycenie wilgocią powietrza nad prochem zapomocą higrometru W ten sposób doprowadzono proch do ciał lotnych *ok* 1,40%. Przez sztuczne podniesienie wilgotności powietrza w budynku do 80%, doprowadzono nawilżenie prochu do 1,50% ciał lotnych. Dalsze nawilżanie przeprowadzono w wiel-



Rycina 5, wykres III; proch armatni Nr. 1, okres nawilżania

kiej hermetycznej skrzyni żelaznej, na dno której nalano ciepłej wody. Obydwie badane próbki prochu, zawarte w koszach z siatki

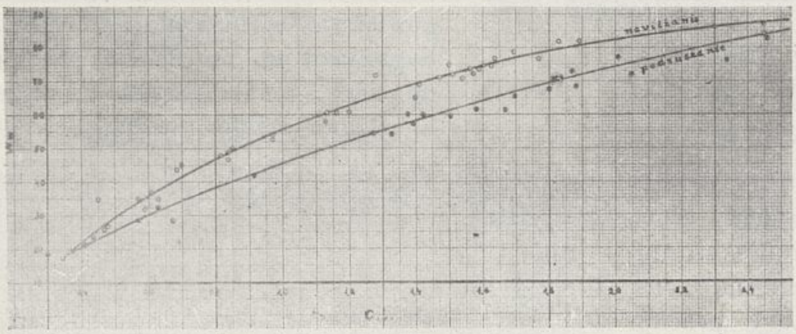


Rycina 6, wykres IV; proch armatni Nr. 1, okres podsuszania.

mosiężnej, umieszczono nad wodą w powyżej wzmiankowanej skrzyni. W ten sposób doprowadzono ciała lotne w prochu do ok. 1,80%. Aby jeszcze dalej przekroczyć tę granicę nawilżania, wpuszczono do skrzyni

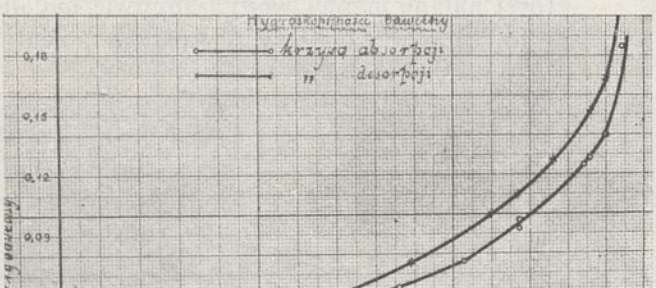
parę wodną. W celu zabezpieczenia prochu przed osiadaniem na nim kropelek rosy okrywano go płótnem. Stosując tę metodę osiągnięto w obydwu próbkach prochu ponad 2,50% ciał lotnych. Następnie tak nawilżony proch poddano stopniowemu podsuszaniu; najpierw w budynku na powietrzu, którego wilgotność względna wynosiła od 40 do 60%, a wreszcie w suszarni w temp. *ok* 30^0, aż do ponownego sprowadzenia próbek prochu do zawartości *ok* 0,30% ciał lotnych.

Próbki do oznaczania ciał lotnych metodą suszarkową brano dopiero po dłuższem staniu prochu w pomiarowej skrzyni



Rycina 7. wykres V; proch armatni Nr. 1.

hermetycznej, w której oznaczano wilgotność względną powietrza nad prochem. Zwykle brano ze skrzyni próbki do oznaczania ciał lotnych po 16 godzinach przebywania



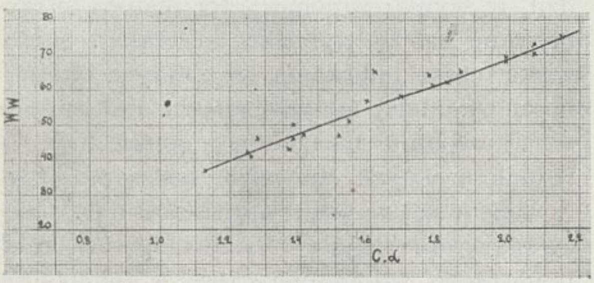
Rycina 8, wykres VI.

prochu w skrzyni. Postępowano umyślnie w ten sposób, aby ewentualne różnice w nawilżaniu poszczególnych ziarn prochu zostały wyrównane. Wilgotność względną powietrza nad prochem oznaczano przeważnie dwukrotnie: po godzinie przebywania próbki w skrzyni i po 16 godzinach. To dwukrotne oznaczenie wilgotności wykazało, że wskazania hygrometru po 16 godzinach różnią się cokolwiek od wskazań po upływie 1 godziny; w okresie nawilżania hygrometr po 16 godzinach wykazuje wilgotność o 1—2% mniejszą, a w okresie podsuszania 1—2% większą; np. wilgotność względna powietrza nad próbką prochu Nr. 1 wynosiła zaraz po nawilżeniu 49%, gdy po 16 godzinach tylko 47%, i odwrotnie ta sama próbka wykazała w innym wypadku zaraz po podsuszeniu 75% wilgotności względnej, a po 16 godzinach higrometr wskazał 77% wilgotności względnej. Zjawisko to jest spowodowane powolnością dyfuzji wilgoci w żelu prochowym. Gdy proch nawilżamy, to najpierw nawilża się warstwa powierzchniowa i z niej wilgoć przechodzi dopiero do warstw głębszych i trzeba dłuższego czasu, aby w całej masie ziarna prochowego nastąpiło wyrównanie wilgotności. Szybkość wyrównania wilgotności w prochu zależy od bardzo wielu czynników, przedewszystkiem jednak od grubości ziarna, porowatości żelu i temperatury.

Prężność pary wodnej i wynikająca stąd wilgotność względna powietrza nad prochem zależy w każdej chwili od stanu wilgotności warstwy zewnętrznej prochu i dlatego zaraz po nawilżeniu prochu higrometr daje wyższe wskazania, niż po upływie dłuższego czasu, gdy wilgoć zostanie w ziarnie prochowem równomiernie rozdzielona; odwrotnie przy podsuszaniu, gdyż wówczas powierzchnia ziarna jest suchsza niż jądro i dlatego najpierw higrometr daje wskazania niższe, niż po zupełnem wyrównaniu się wilgoci w ziarnie. Wskazania higrometru będą więc też zależne od szybkości nawilżania, czy podsuszania. Będą one najbliższe rzeczywistości, gdy operacje nawilżania i podsuszania będą prowadzone możliwie powoli. Wyniki pomiarów przeprowadzone na

wzmiankowanych dwóch próbkach prochu Nr. 1 przedstawia nam wykres V. Występujące tu zjawisko swoistej histerezy było już wielokrotnie zauważone i cytowane. Dla przykładu podamy opracowany przez A. R. Urguhart'a i A. M. Williams'a[4]) wykres VI (rycina 8) wykazujący, że prężności pary wodnej nad bawełną są inne zależnie od tego czy bawełna jest nawilżana (adsorbcja), czy też podsuszana (desorbcja).

W zakończeniu naszej pracy opracowaliśmy również krzywą zależności wilgotności względnej powietrza nad prochem karabinowym mauzerowskim od jego ciał lotnych, oznaczanych metodą suszarkową przez oznaczenie straty wagi próbki w czasie suszenia 6 *godz* w 100^0. Otrzymane wyniki ujmuje nam wykres VII (rycina 9). Podobnie jak dla prochu armatniego, tak i tutaj badaliśmy wpływ odchyleń temperatury na wskazania higrometryczne. Stwierdzono ponownie, że odchylenia od normalnej temperatury pomiarów o $\pm 5^0$ nie wywołują praktycznie żadnych różnic istotnych we wskazaniach. Dotychczas otrzymane krzywe zależności wskazań higrometru i ciał lotnych prochu miały kształt mniej lub więcej wypukły, gdy tymczasem dla drobnoziarnistego prochu karabinowego otrzymaliśmy linję prostą. Jest to zupełnie zrozumiałe; proch karabinowy jest cienki i drobnoziarnisty, dyfuzja wilgoci w ziarnie jest szybka i dlatego wzrost prężności pary, a więc i wilgotność względna powietrza nad prochem jest wprost proporcjonalna do jego ciał lotnych.



Rycina 9, wykres VII; proch karabinowy mauzerowski.

Streszczając uzyskane wyniki należy stwierdzić, że metoda higrometryczna w większości wypadków zupełnie dobrze nadaje się do zastosowania dla kontroli przebiegu wykończenia prochów nitrocelulozowych, szczególnie zaś doprowadzenia ich do określonego stopnia wilgotności, czyli t. zw ciał lotnych. Aby jednak móc ją zastosować, należy uprzednio opracować dla każdego gatunku prochu krzywe nawilżania i podsuszania, odpowiadające systemowi i metodzie pracy w danej wytwórni.

Wykonanie tych robót przygotowawczych nie jest rzeczą trudną, ale wymaga stosunkowo dużo czasu, opłaci się jednak bardzo, gdyż:

1) zredukuje przynajmniej o 50% ilość tak żmudnych i licznych oznaczeń ciał lotnych,

2) skróci czas oznaczenia z 7 godzin do 1 godziny, co usprawni końcowe fazy fabrykacji prochu,

3) obniży koszt wykonania oznaczenia ciał lotnych, gdyż oznaczenie higrometryczne może być podobnie jak oznaczenie temperatury, wykonane przez robotnika, bezpośrednio na produkcji.

4) Unika się transportu próbek w słoiku, parafinowania słoika, zużycia prądu do suszarek, ważenia na wadze analitycznej i wyższej stawki płatniczej laboranta.

5) Rzetelność metody higrometrycznej jest w bardzo wielu wypadkach większa od metody suszarkowej.

Oczywiście metodę higrometryczną można uważać jedynie za pomocniczą, ostateczne oznaczenia muszą być zrobione metodą suszarkową. Przez zastosowanie ulepszonych higrometrów czy psychrometrów można zwiększyć jeszcze bardziej dokładność metody, gdyby to okazało się potrzebne.

RÉSUMÉ.

Les méthodes le plus souvent utilisées pour le dosage du taux d'humidité dans la poudre sans fumée à la nitrocellulose sont basées sur la determination de la perte de poids d'une certaine quantité de la poudre soumise au chauffage pendant un temps donné et à une temperature constante.

Ces méthodes sont difficilement appliquables pour les contrôle des procédés d'humidification ou de séchage des poudres, car elles prennent beaucoup de temps, et donnent souvent des résultats incertains.

Les auteurs proposent dans ces cas de mesurer l'humidité relative de l'air au-dessus de la poudre au moyen de l'hygromètre ou psychromètre et d'en deduire le taux d'humidité. Il faut seulement construire pour chaque espèce de poudre des courbes de relations entre le taux d'humidité determiné par la methode de chauffage et de l'humidite relative de l'air au-dessus de la poudre. Les auteurs ont utilisé pour ces mesures des caisses hermetiques ordinaires pour la poudre et un hygromètre spécial en forme de poinçon. Les résultats obtenus sont toutafait satisfaisants.

[4]) T. Inst. 41, 130. 1924.

Studja nad jodometrycznem oznaczaniem rtęci w związkach organiczno-rtęciowych

Études sur le dosage iodométrique du mercure dans ses composés organiques

J. OPIEŃSKA-BLAUTH

Państwowy Zakład Higjeny. Dział Chemji

Nadeszło 16 stycznia 1932

Oddawna wiadomo, że związki organiczno-rtęciowe, w których rtęć związana jest z węglem jedną swą wartościowością wymieniają łatwo metal na chlorowiec. Własność ta może być wykorzystana jako łatwa i dostępna metoda otrzymywania niektórych pochodnych chlorowcowych, pożyteczna szczególniej w tych przypadkach syntezy organicznej, gdy wprowadzenie bezpośrednie chlorowca na pewne pozycje rdzenia aromatycznego nastręcza trudności.

Już Otto[1]) w taki właśnie sposób otrzymał — jodonaftalen z rtęciodwunaftylu, zaś Dimroth[2]) wydatnie posługiwał się tą metodą przy ustalaniu budowy otrzymywanych związków.

Szczególniej łatwo przebiega zastąpienie rtęci przez jod; związek organiczno-rtęciowy rozpuszcza się w jodku potasowym, traktuje roztworem jodu, i po pewnym czasie strąca pochodną jodową przez zakwaszenie roztworu, i wytwór reakcji odsącza.

Podczas rtęciowania związków aromatycznych octanem rtęciowym otrzymuje się najczęściej pochodne acetylortęciowe nierozpuszczalne w wodzie, lecz rozpuszczające się w alkaljach z powodu zmydlenia reszty octowej i powstawania łatwo rozpuszczalnego związku oksyrtęciowego:

$$R.Hg.OCOCH_3 + NaOH = R.Hg.OH + NaOCOCH_3.$$

Pod działaniem jodku potasowego tworzy się pochodna jodortęciowa:

$$R.HgOH + KJ = R.HgJ + KOH,$$

tą zaś pod wpływem jodu traci rtęć i przechodzi na pochodną organiczno-jodową:

$$R.HgJ + J_2 = R.J + HgJ_2.$$

Sumarycznie przebieg reakcji wyrazić można zapomocą jednego równania:

$$RHgOH + 3KJ + J_2 = R.J + K_2HgJ_4 + KOH.$$

Nasuwa się przypuszczenie, iż reakcja chemiczna o tak prostym przebiegu może stanowić podstawę do oparcia na niej metody jodometrycznego oznaczania rtęci w związkach organiczno-rtęciowych.

E. Rupp[3]) zastosował ją do badania salicylanu rtęciowego, pozatem zaś nie znajdujemy w literaturze usiłowań rozszerzenia jej także i na inne związki. R. Brieger[4]) stwierdził, iż wyniki zapomocą tej metody otrzymywane zależą wybitnie od reakcji środowiska, czasu jodowania oraz innych okoliczności. Niemniej metoda została umieszczona w V wydaniu Farmakopei niemieckiej. Że jednak nastręcza ona wiele zastrzeżeń, tego dowodem są uwagi F. Vieböcka i C. Brechera[5]), omawiające rozmaite sposoby miareczkowego oznaczania rtęci w salicylanie rtęciowym. Ostatecznie stwierdzono, że nawet przy zastosowaniu metody do salicylanu rtęciowego nastręczają się liczne trudności, choćby dlatego, iż preparat handlowy nie jest jednolity, składa się bowiem z dwu izomerycznych pochodnych rtęciowych, nadto zawierać może domieszkę pochodnej dwurtęciowej, wreszcie także i pochodnej fenolortęciowej. Skład tego preparatu zależy od sposobu jego wyrobu. Naogół jednak rtęć daje się w nim oznaczyć ze ścisłością wystarczającą dla celów kontroli.

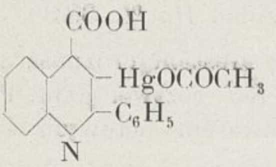
Praca niniejsza ma na celu ustalenie, czy jodometryczne oznaczanie rtęci według omówionej metody dałoby się rozszerzyć także na inne związki organiczno-rtęciowe. Ze względu na szybkość i prostotę byłoby to

[1]) Otto, Ann. **147**. 173.
[2]) Dimroth, Ber. **35**, 2872.
[3]) E. Rupp, Arch. Pharm. **239**, 114 (1901).
[4]) R. Brieger; tamże, **256**, 62 (1912).
[5]) F. Viebock i C. Brecher; tamże, **269**, 398 (1931).

bardzo pożyteczne, ponieważ sposób oznaczania rtęci w tych związkach, polegający na ich spalaniu z kwasem azotowym lub siarkowym i ważeniu rtęci w postaci siarczku lub miareczkowaniu metodą Volharda jest kłopotliwszy i nie zawsze pewny ze względu na lotność związków chlorowco-rtęciowych. Zresztą metoda Volharda wogóle nie może być stosowana przy obecności w związku badanym chlorowców.

Badania przeprowadzono na 13 różnych związkach rtęciowych, otrzymanych przez M. Dominikiewicza[6]), w których rtęć oznaczona była metodą wagową. Posługiwano się metodą zaleconą pierwotnie przez Ruppa oraz sposobami uzależnionemi od indywidualnych własności związków. Wszystkie sposoby zastosowane zostały oznaczone liczbami rzymskiemi w celu uproszczenia i skrócenia opisów.

1. Kwas α-fenylo-β-acetylortęciocynchoninowy, $C_{18}H_{13}NO_4Hg$; zaw. 39,51% *Hg*. Znal. 40,06% *Hg*.



I. (Sposób Ruppa). 0,2 *g* substancji rozpuszczono w 10 — 15 *cm*³ 0,5-*n KOH*, dodano 2 *g KJ* i po rozpuszczeniu zakwaszono rozcieńczonym kwasem octowym (oznacza zawsze kwas 30%-owy), dodano 25 *cm*³ 0,1-*n* roztworu jodu, umieszczono w miejscu ciemnem i po 4 godzinach odmiareczkowano nadmiar jodu tiosiarczanem.

Rupp nie dodaje jodku potasowego; stwierdzono jednak, iż tutaj jest to konieczne, gdyż przy niedostatecznej ilości *KJ* miareczkowanie tiosiarczanem nie daje pewnych wyników z powodu odwracalności reakcji. Znaleziono *Hg*%: 44,05; 42,17; 41,08; 36,98.

II. 0,2 *g* substancji rozpuszczono w ługu potasowym jak wyżej, roztwór nasycono dwutlenkiem węgla aż do strącenia związku rozpuszczalnego, dodano 2 *g KJ* i 25 *cm*³ 0,1-*n* jodu. Po 4 *godz* zakwaszono kwasem octowym i miareczkowano tiosiarczanem. Znaleziono *Hg*%: 42,02; 41,00; 39,23.

III. 0,2 *g* substancji rozpuszczono na gorąco w 5 *cm*³ *KOH*, dodano 2 *g KJ*, zakwaszono kwasem octowym, dodano roztworu jodu i po 4 *godz* miareczkowano tiosiarczanem. Znaleziono *Hg*%: 42,73; 42,60; 42,54; 40,99.

IV. 0,2 *g* substancji rozpuszczono w 5 *cm*³ *KOH*, nasycono dwutlenkiem węgla, dodano 2 *g KJ*, roztworu jodu, i po 4 *godz* miareczkowano tiosiarczanem. Znaleziono *Hg* %: 42,57.

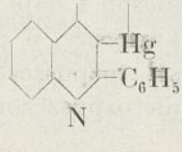
V. Jak w sposobie IV z tą różnicą, że do rozpuszczenia użyto ługu alkoholowego. Znaleziono *Hg* %: 42,10; 41,81; 41,99; 39,88; 36,53; 34,67.

Wniosek. Tylko sposób II dał wyniki najbliższe teorji. Żadnym sposobem nie osiągnięto zgodności w oznaczeniach równoległych.

2. Bezwodnik kwasu α-fenylo-β-oksyrtęcio-cynchoninowego, $C_{16}H_9NO_2Hg$; zawartość *Hg* — 44,81%. Znaleziono *Hg* — 44,47%.

I. Znaleziono po 4 godzinach 45,13% *Hg*, po 18 *godz* 44,78% *Hg*.

VI. 0,2 *g* substancji, 2 *g KJ*, 10 *g* wody rozpuszczono na gorąco. Roztwór barwy żółtawej, reakcji alkalicznej. Po ostygnięciu



wydziela się sól potasowa związku jodortęciowego rozpuszczalna w nadmiarze wody. Dodano 25 *cm*³ 0,1-*n* jodu, po różnym czasie miareczkowano nadmiar jodu. Znaleziono *Hg* %: po 2 *godz* — 43,13; 43,30; 43,40; 43,60; 43,40. Po 18 *godz* — 43,3; 43,4.

VII. Stosując zakwaszenie cieczy kwasem octowym, bądź solnym przed dodaniem jodu lub też bezpośrednio przed miareczkowaniem, otrzymano wyniki, w których różnice sięgały kilku procent.

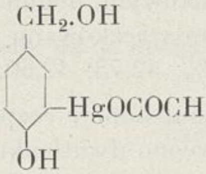
Wniosek. Sposób I daje wyniki zbliżone do teorji, lecz w oznaczeniach równoległych dość różne. Sposób VI daje wyniki zgodne z sobą, lecz niższe od wymagań teorji.

3. Alkohol p-oksy-m-acetylortę-

---

[6]) Roczn. Chem. 12, 79 — 88 (1932).

cio-benzylowy, $C_9H_8O_4Hg$, zawiera 52,43% *Hg;* znaleziono 54,53% *Hg.*

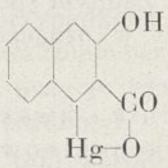


I. Znaleziono *Hg* % 37,88; 35,42; 31,70.

II. ,, ,, 57,97; 55,59; 52,32; 52,58; 52,32; 50,70; 48,65; 48,59; 48,43.

Żaden ze sposobów nie daje wyników zadowalających, zwłaszcza zaś **I**.

4. Bezwodnik kwasu 4-oksyrtęcio-2,3-naftoesowego, $C_{11}H_6O_3Hg$, zawiera 51,98% *Hg;* znaleziono — 51,49% *Hg.*



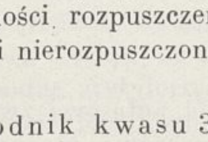
I. Znaleziono *Hg* %: 52,30; 52,17.

VI. Rozpuszczono na gorąco w 30 *g* wody. Po oziębieniu wypada galaretowaty osad soli jodo-rtęciowej rozpuszczalny w nadmiarze jodu.

Znaleziono *Hg* % po 2 *godz* 50,77; 50,41; 46,46; 45,12. Po 4 *godz* 52,25; 52,07; 47,77. Po 18 *godz* 52,25; 50,62.

Wniosek. Sposób **I** daje znośne wyniki, sposób **VI** jest kapryśny, a przyczyna tego tkwi w trudności rozpuszczenia substancji w *KJ;* cząstki nierozpuszczone nie wchodzą w reakcję.

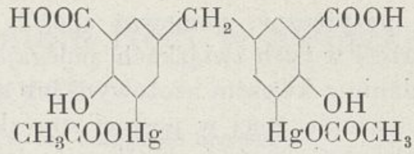
5. Bezwodnik kwasu 3-oksyrtęcio-1,2-oksynaftoesowego. Zawiera 51,83% *Hg*



I. Znaleziono *Hg* %: 29,30; 27,68.

VI. Jak powyżej; roztwór barwy brunatnej, reakcji alkalicznej. Po dodaniu jodu strąca się osad ciemno niebieski z powodu utleniania się związku. Żaden ze sposobów nie może tu być zastosowany.

6. 4,4$_1$-dwuoksy-3, 3$_1$-dwuacetylortęcio-5, 5$_1$-dwukarboksylo-dwufenylometan, $C_{19}H_{16}O_{10}Hg$, zawartość *Hg*—49,78%; znaleziono *Hg*—50,30%.

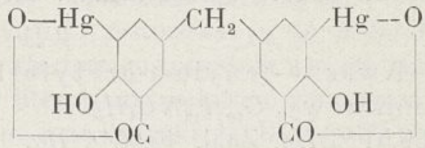


I. Znaleziono *Hg* %: 43,62; 43,11.

II. Znaleziono *Hg* % po 2 *godz* 46,37; 44,30. Po 3 *godz* 44,92. Po 18 *godz* 45,98.

VIII. 0,2 *g* substancji rozp. w 5 *cm*³ *KOH*, nasycono dwutlenkiem węgla, dodano 2 *g KJ*, 25 *cm*³ roztworu jodu, potem zakwaszono kwasem octowym, po 4 *godz* miareczkowano. Znaleziono 37,25% *Hg*. Wyniki naogół niezadowalające.

7. Bezwodnik kwasu dwufenylometano-4,4$_1$-dwuoksy-3,3$_1$-dwuoksy-rtęcio-5,5$_1$-dwukarbonowego, $C_{15}H_8O_6Hg_2$, zawiera *Hg*—58,55%. Znaleziono *Hg*—57,84%.



I. Znaleziono *Hg* %: 38,38; 35,74.

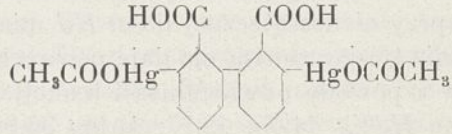
VII. 0,2 *g* substancji rozpuszczono w *KOH* dodano 2 *g KJ*, roztwór jodu. Po 4 *godz* zakwaszono kwasem octowym i miareczkowano.

Znaleziono *Hg* %: 28,51; 24,26; 23,60.

IX. Jak w poprzednim sposobie, lecz przed miareczkowaniem nie zakwaszano. Znaleziono *Hg*%: 25,31; 23,51; 20,52.

Żaden sposób nie daje odpowiednich wyników.

8. Kwas 3,3$_1$-dwuacetylortęcio-2, 2$_1$-dwufenowy, $C_{18}H_{14}O_8Hg_2$, zawart. *Hg* 52,85%. Znaleziono *Hg* — 52,40%.

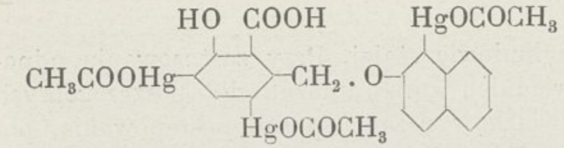


I. Znaleziono *Hg*%: 33,40; 32,70.

II. Znaleziono *Hg*%: 51,13; 49,56; 46,45; 46,83; 45,71.

Żaden sposób nie daje wyników zadowalających.

9. Pochodną acetylortęciowa epikaryny, $C_{24}H_{20}O_{10}Hg_3$, zawartość *Hg* — 56,34%; znaleziono *Hg* — 56,80%.



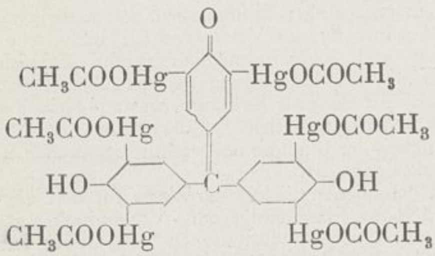
(wzór budowy nie jest udowodniony)

I. Znaleziono *Hg*%: 50,80; 48,11; 45,90; 43,96; 43,14; 41,55.

II. Znaleziono *Hg* %: 65,18; 63,80; 63,29; 63,08; 62,42.

Żaden sposób nie daje wyników dopuszczalnych.

10. Sześcioacetylortęcio - auryna, $C_{31}H_{26}O_5Hg_6$, zawiera *Hg* — 65,35%; znaleziono *Hg* — 65,90; 65,56%.



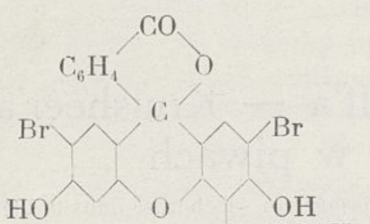
I. Znaleziono *Hg* 14,04%.

III. Znaleziono *Hg* 18,18%.

II. Znaleziono *Hg* 63,07; 61,98%.

Tylko sposób **II** daje wyniki przybliżone, lecz niedokładne.

11. Dwubromo-acetylortęcio-fluoresceina, $C_{22}H_{12}O_7Hg$, zawiera *Hg* — 26,80; znaleziono *Hg* — 26,49% (preparat handlowy).

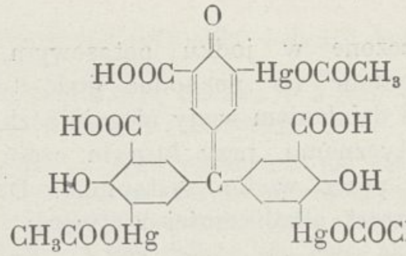


I. Znaleziono *Hg* %: 16,29; 15,75; 15,57.

II. Znaleziono *Hg* %: 28,92; 28,76; 28,58.

Tylko sposób **II** daje wyniki zbliżone, porównawczo nierówne.

12. Kwas trójacetylortęcio-aurynotrójkarbonowy, $C_{28}H_{20}O_{15}Hg_3$, zawiera *Hg* 50,25%; znaleziono *Hg* — 49,80%.

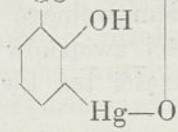


I. Znaleziono *Hg* %: 37,13; 32,11; 30,36; 28,96.

II. Znaleziono *Hg* %: 49,00; 48,14; 47,36.

Tylko sposób **II** daje wyniki zbliżone, nierówne.

13. Salicylan rtęciowy, apteczny, $C_7H_4O_3Hg$, zawiera *Hg* — 59,60%; znaleziono *Hg* — 57,70%.



I. Znaleziono *Hg* %: 56,20.

IV. Znaleziono *Hg* %: 49,12; 48,87; 48,66; 48,74; 48,66.

Najstosowniej jest pozostać przy sposobie **I**, który nie zapewnia uzyskania wyniku ścisłego w porównaniu z metodą wagową.

Wnioski ogólne. Reakcja zastąpienia rtęci przez jod zależy od szeregu warunków, jak rozpuszczalność związków w alkaljach i jodku potasowym, reakcja środowiska, nadewszystko zaś od budowy związków. Każdy prawie zwiazek wymaga osobnego ustalenia dlań warunków reakcji, co uniemożliwia wykorzystanie jej do celów praktycznych. Częstokroć dla jednego i tego samego związku przy jednym i tym samym sposobie postępowania otrzymywano wyniki bardzo różne i zupełnie niewspółmierne. Świadczy to o przypadkowości i kapryśności sposobu reagowania związków, uzależnionym od reakcyj ubocznych. Okoliczność ta upoważnia do wniosku, iż trwałość związania rtęci w związkach organicznych bywa rozmaita nie tylko od przypadku do przypadku, lecz zmienia się także od warunków wykonania reakcji.

Znacznie niższa zawartość rtęci, znaleziona w wielu oznaczeniach w porównaniu z rzeczywistą świadczy, iż związki rtęciowe

rozpuszczone w jodku potasowym, więc przemienione na pochodne jodo-rtęciowe, już pod działaniem wody ulegają rozkładowi hydrolitycznemu, przy którym część rtęci zostaje przez wodór zastąpiona. Dowodzi tego wzrost alkaliczności roztworu:

$$R \cdot HgJ + H \cdot OH = RH + Hg\left\langle\begin{matrix}OH\\J\end{matrix}\right.$$

$$Hg\left\langle\begin{matrix}OH\\J\end{matrix}\right. + 3KJ = K_2HgJ_4 + KOH$$

W wielu zaś przypadkach, w których znaleziono wyższą niż rzeczywista zawartość rtęci, mamy niewątpliwie do czynienia z dodatkową reakcją jodowania związku w rdzeniu pod działaniem wolnego jodu. Dotyczy to w szczególności związków o charakterze fenolowym, w części też kwasów oksykarbonowych.

Dla związków dających roztwory mocno zabarwione, jak większość barwników, miareczkowanie nadmiaru jodu w obecność skrobi jest utrudnione lub wręcz niemożliwe. Nakoniec w wielu przypadkach, gdy miareczkowanie odbywa się w obecności osadów trudno rozpuszczalnych lub utworzonej pochodnej jodowej nierozpuszczalnej, osady te okludują jod, utrudniając lub uniemożliwiając miareczkowanie jego nadmiaru.

Metoda Ruppa nawet w zastosowaniu do salicylanu rtęciowego, nie daje wyników pewnych, ponieważ preparaty handlowe, zależnie od sposobu ich otrzymania, nie mogą być uważane za związki ściśle jednorodne o budowie stałej. Przy zastosowaniu odpowiednich zmian można dla poszczególnych związków ustalić sposób postępowania, pozwalający korzystać z jodometrycznego oznaczania rtęci tylko dla celów orjentacyjnych.

ZUSAMMENFASSUNG.

Studien über die jodometrische *Hg*-Bestimmung in organischen Verbindungen.

Der längstbekannte Ersatz des *Hg* durch Jod in organischen *Hg*-Verbindungen wurde von E. Rupp zur jodometrischen Bestimmung dieses Metalls in *Hg*-Salicylat vorgeschlagen. In vorliegender Arbeit wurde versucht diese Methode auch auf andere Verbindungen anzuwenden, was aus praktischen Gründen, sehr wünschenswert erscheint. Es wurde dabei festgestellt, das der Verlauf der Reaktion von vielen Bedingungen abhängt, wie z. B. von der Löslichkeit der Verbindung in Alkalien sowie Jodkalium, der Alkalinität bezw. Acidität der Lösung, in erster Linie aber von den Eigenschaften bezw. dem Bau der Verbindungen. Fast jede Verbindung verlangt die Auffindung von besonderen, entsprechenden Bedingungen, was natürlich die praktische Ausnutzung des Verfahrens für analytische Zwecke erschwert und sogar unmöglich macht. Oftmals erhält man für dieselbe Verbindung bei derselben Behandlungsweise sehr abweichende Resultate, was auf Nebenreaktionen hinweist. Man muss den Schluss ziehen, dass auch die Haftfestigkeit der Bindung des *Hg* mit organischen Radikalen sehr verschieden ist.

Die gefundenen niedrigeren Werte für den *Hg*-Gehalt sprechen dafür, dass einige *Hg*-Verbindungen nach dem Auflösen in *KJ* einer hydrolytischen Aufspaltung unterliegen indem ein Teil des *Hg* durch Wasserstoff ersetzt wird. Die höheren gefundenen Werte für *Hg*-Gehalte weisen dagegen auf eine stattgefundene Jodierung der Verbindungen im Kerne unter Einwirkung des freien Jods. Das betrifft besonders die Phenolverbindungen zum Teil aber auch die Oxycarbonsäuren. In manchen Fällen absorbieren die unlöslichen Sedimente der bei der Reaktion entstehenden Produkte das freie Jod, was das Rücktitrieren erschwert oder unmöglich macht.

Die Methode von Rupp giebt auch in Anwendung auf Quecksilbersalicylat keine sicheren Resultate, da die Handelspräparate nicht einheitlich sind. Im günstigsten Falle lässt sich die besprochene jodometrische Methode nur zur allgemeinen Orientierung anwenden.

Warschau, Chemische Abteilung des Staatlichen Instituts für Hygiene.

O zastosowaniu metody Kolthoff'a — Kruisheer'a do oznaczania sacharozy w piwach

Sur l'application de la méthode de Kolthoff-Kruisheer au dosage du saccharose dans la bière

WANDA WŁOSTOWSKA[1])

Warszawa. Centralne Laboratorjum Chemiczne Dyrekcji Państwowego Monopolu Spirytusowego

Nadeszło 11 lutego 1932

Do wyrobu niektórych gatunków piw górnej fermentacji stosuje się dodatek sacharozy. W związku z tem wyłania się kwestja oznaczania wspomnianego cukru w piwach. Zgóry można było się spodziewać, że rozwiązanie tego zagadnienia natrafi na duże trudności, wynikające, z jednej strony, ze złożonego składu ekstraktu piwa, a z drugiej — ze specyficznego charakteru koloidalnych

1) Badania w tym kierunku zostały rozpoczęte w Centralnem Laboratorjum Chemicznem przez p. inż. Ignacego Wolmana, a następnie rozwinięte przezemnie.

składników tego ekstraktu. Suchą substancję piwa, czyli tak zwany ekstrakt, tworzą: węglowodany (maltoza, izomaltoza? glukoza? dekstryny, pentozy, pektyny i t. d.), substancje azotowe (białko i produkty jego rozkładu), związki mineralne i w. in. Po dodaniu sacharozy do piwa skład ekstraktu zmienia się skutkiem stopniowego rozszczepiania się tego cukru na glukozę i fruktozę. Po inwersji, przeprowadzonej w zwykły sposób, występują produkty rozpadu nietylko reszty sacharozy, lecz również produkty hydrolizy maltozy, a częściowo może i dekstryn. Jak w tej mieszaninie węglowodanów można szybko i łatwo, a przytem z dostateczną ścisłością oznaczyć sacharozę?

Analityka cukrów rozporządza zasadniczo trzema metodami: polarymetryczną, redukcyjną i fermentacyjną[2]); z pośród nich w omawianym przypadku może mieć zastosowanie tylko metoda redukcyjna. Do niedawna jeszcze, póki nie potrafiono oznaczać ilościowo aldoz obok ketoz, zawartość glukozy, fruktozy i sacharozy w mieszaninie tych cukrów, zawierającej nadto maltozę i dekstryny, obliczano z różnicy danych redukcji, otrzymanych przed i po hydrolizie, przyczem proces hydrolizy (inwersji) należało przeprowadzać w odpowiedni sposób (zapomocą inwertazy); metoda ta pozatem wymagała usuwania pewnych cukrów drogą fermentacji, wywoływanej przez drożdże odpowiedniego gatunku (np. nie fermentujące maltozy). Powyższy sposób, bardzo zawiły i wymagający dużo czasu, a przytem niezbyt pewny, nie nadaje się do naszego celu. Łatwiej, zdawałoby się, mogłaby prowadzić do niego kombinacja metod redukcyjnej i jodometrycznej, stosowanych dwukrotnie: przed i po inwersji (propozycja inż. I. Wolmana).

Metoda jodometryczna (Romijn, Willstätter i Schudel, Auerbach i Bodländer Kolthoff i in.[3]) polega na fakcie, że jod w roztworze ługu (lub wogóle w roztworze zasadowym) utlenia aldozy do kwasów aldonowych:

$$CH_2OH\,(CHOH)_4\,CHO + J_2 + 3\,NaOH =$$
heksoza (aldozy)
$$= CH_2OH(CHOH)_4\,COONa + 2\,NaJ + 2\,H_2O.$$
kwas heksonowy (aldonowy)

Ketozy w tych warunkach nie utleniają się a raczej tylko w bardzo nieznacznym stopniu. Ilość zużytego na utlenienie jodu oznacza się miareczkowo — z niej oblicza się ilość aldozy (glukozy, maltozy).

Oznaczmy przez R_1 ogólną zawartość cukrów redukujących w mieszaninie glukozy, fruktozy, sacharozy i maltozy, oznaczoną zapomocą metody Bertrand'a, przez I_1, oznaczoną jodometrycznie zawartość aldoz przed inwersją, wówczas różnica $R_1 - I_1 = F_1$, da nam zawartość fruktozy przed inwersją; podobnie, jeżeli R_2 i I_2 wyrażać będą te same wartości po inwersji, różnica $R - I_2 = F_2$ odpowiadać będzie zawartości fruktozy po inwersji; $2\,F$, będzie zawartością inwertu w mieszaninie przed inwersją, $2\,(F_2 - F_1)$ zaś po pomnożeniu przez spółczynnik 0,95[4]) da nam zawartość sacharozy.

Do piwa jednak powyższa kombinacja nie daje się zastosować: bowiem część jodu zostaje związana przez alkohol, a następnie pochłonięta przez pewne substancje, zawarte w piwie i pozostające w niem mimo działania czynników klarujących (ślady substancyj białkowych, dekstryn i t. d.). Wyniki oznaczeń jodometrycznych nie odpowiadają więc rzeczywistej zawartości aldoz: są za wysokie, a skutkiem tego otrzymuje się dla fruktozy wartości zbyt niskie.

Np. po dodaniu do 100 cm^3 piwa jasnego 2 *g* sacharozy znaleziono jej *ok.* 1,7 *g* (inż. I. Wolman).

Podobne trudności powstają przy użyciu metody jodometrycznej w wielu innych jeszcze przypadkach. Uwzględniając tę okoliczność Kolthoff[5]) zaproponował dodawać do badanego roztworu cukrów dużą ilość jodu i *NaOH*, celem utlenienia wszystkich — z wyjątkiem jedynie fruktozy — substancyj redukujących oraz wiążących jod, i następnie oznaczać zdolność redukcyjną pozostałej fruktozy; w tym przypadku zużycie jodu przez niecukry nie ma dla nas znaczenia. Propozycja Kolthoff'a — nader szczęśliwa w za-

---

[2]) Jest ich więcej, lecz bądź mają one charakter wybitnie teoretyczny jak otrzymywanie hydrazonów i osazonów, bądź dają się stosować do pojedyńczych cukrów, nie zaś ich mieszanin.

[3]) G. Romijn, Z. anal. Chemie, **36**, 349 (1897)
R. Willstatter i G. Schudel, Ber. **51**, 780 (1918)
F. Auerbach i E. Bodländer, Z. angew. Chemie, **36**, 602 (1923).
J. M. Kolthoff, Z. Unters. Nahrungs - u. Genussm. **45**, 131 (1923).

[4]) 0,95 współczynnik przeliczenia ciężaru cząsteczkowego inwertu (360) na ciężar cząsteczkowy sacharozy (342).

[5]) J. M. Kolthoff, Z. Unters. Lebensm. u. Genussm. **45**, 146 (1923).

łożeniu — została do praktycznych celów analizy bardzo drobiazgowo opracowana, przez C. I. Kruisheer'a[6]).

Przepis Kruisheer'a brzmi, jak następuje:

Przygotowujemy roztwór substancji, zawierającej w 100 cm^3 najwyżej 3,5 g ekstraktu (roztwór A).

Oznaczenie fruktozy przed inwersją (F_1): 25 cm^3 roztworu A przenosimy zapomocą pipety do kolby miarowej na 100 cm^3, dolewamy 20 — 25 cm^3 wody i następnie 5 cm^3 4 n $NaOH$; natychmiast po tem wlewamy 16 cm^3 roztworu jodu (13 g jodu i 15 g jodku potasowego w 100 cm^3), ewentualnie nieco więcej, tak by ciecz wykazywała ciemne zabarwienie jodu. Przechowujemy w ciemnem miejscu w ciągu 5 — 7 min, zakwaszamy 3 cm^3 4 n H_2SO_4 i pozostały jod wiążemy zapomocą 20%-ego roztworu Na_2SO_3 (20 g $Na_2SO_3 . 7H_2O$ do 100 cm^3), dopóki ciecz będzie jeszcze słabo zabarwiona (wystarczy 6 — 10 cm^3 Na_2SO_3); resztę jodu usuwamy zapomocą 2%-ego roztworu Na_2SO_3, (o ile siarczynu dodamy za dużo, należy dolać odpowiednią ilość jodu) — koniec reakcji (ostre przejście!) poznajemy po zaniku barwy jodu, względnie niebieskiego zabarwienia skrobi (4 — 5 kropli 2%-ego roztworu skrobi)[7]). Następnie dodajemy kilka kropli oranżu metylowego i zobojętniamy ługiem do bardzo słabego kwaśnego odczynu (ok. 2 cm^3 4 n $NaOH$). W odpowiedniej ilości tej cieczy oznaczamy zawartość fruktozy metodą redukcyjną (np. Bertrand'a[8]). Wynik przeliczamy na substancję wyjściową w procentach.

Ług, kwas i jod odmierza się pipetą, względnie biuretą. Roztwory siarczynu powinny być świeże; 20%-wy roztwór jest zdatny do użytku w ciągu kilku dni tylko, 2% — jeden dzień.

Osad, który może się ewentualnie utworzyć (np. jodoform) nie wpływa ujemnie na wynik redukcji, wobec czego niema potrzeby cedzenia cieczy.

Oznaczenie fruktozy po inwersji (F_2): 50 cm^3 roztworu A przenosimy zapomocą pipety do kolby na 100 cm^3, dodajemy 5 cm^3 30% (9,5 n) kwasu solnego i przeprowadzamy inwersję w ciągu 10 min w temperaturze 68 — 70° (w łaźni wodnej). Po ostudzeniu zobojętniamy ługiem wobec oranżu metylowego i dopełniamy do kreski (roztwór B).

50 cm^3 lub 25 cm^3 roztworu B przenosimy do kolbki miarowej na 100 cm^3, dodajemy 5 cm^3 4 n $NaOH$ i postępujemy, jak podano dla oznaczenia fruktozy przed inwersją. Następnie oznaczamy zawartość fruktozy, którą przeliczamy w %% na substancję wyjściową.

Oznaczywszy F_1 i F_2, obliczamy zawartość cukru przemienionego (inwertu) i sacharozy: cukier przemieniony$=2\,F_1$; sacharoza$=(F_2-F_1)\times2\times0{,}95$.

Doświadczenie próbne: odważono 3,28 g sacharozy, co odpowiada 3,45 g inwertu; po inwersji znaleziono zapomocą metody Bertrand'a 3,449 g inwertu (sacharozy 3,276 g), po inwersji i utlenieniu jodem znaleziono fruktozy 1,716 g, czyli w przeliczeniu na inwert 3,482 g (sacharozy 3,26 g).

Metodę Kolthoff'a - Kruisheer'a próbowano zastosować do oznaczenia sacharozy w piwie.

Przygotowanie piwa do analizy: Przedewszystkiem należy usunąć z piwa substancje barwne, białko i pozostałe koloidy, gdyż one utrudniają, z jednej strony, uchwycenie punktów przejściowych podczas zobojętniania, z drugiej zaś przeszkadzaje przy redukcji. Odbarwienie i odbiałczenie piwa jest sprawą o wiele trudniejszą, niż w przypadku innych roztworów cukrowych.

Zagadnienie strącania koloidów piwa jest bardzo skomplikowane i teoretycznie nie da się wyjaśnić bez uprzednich w tym kierunku badań. Należy pamiętać, że te koloidy są pod względem chemicznym bardzo różnorodne (białka, dekstryny, barwniki i t. d.) i różnorodnem musi być ich zachowanie się względem danego rodzaju jonu. Przytem w pewnym stosunku stężeń mogą one wytrącać się wzajemnie, optimum strącenia zależeć będzie w tym przypadku od ilości i jakości dodanych elekrolitów; w innych warunkach możliwe jest, że działać one będą w stosunku do siebie ochronnie.

Z prób, wykonanych przeze mnie w Centralnem Laboratorjum Chemicznem Mono-

[6]) K. I. Kruisheer, Z. Unters. Lebensm. u. Genussm. 58, 261—281 (1929).

[7]) Według obserwacji autorki dodawanie skrobi jest zbędne, zwłaszcza gdy roztwór był zobojętniony po inwersji wobec oranżu metylowego — koniec reakcji zaznacza się przez zanik barwy jodu i jednoczesne pojawienie się różowego zabarwienia oranżu metylowego.

[8]) Kruisheer zaleca redukcyjną metodę Luff'a-Schoorl'a.

polu Spirytusowego, okazało się, że do klarowania piwa najlepiej nadaje się zasadowy octan ołowiawy (klasyczny środek!), inne, jak np. $ZnSO_4+NaOH$, $Al(OH)_3$ dają gorszy efekt. Zasadowy octan ołowiawy musi być użyty we właściwej ilości. Przekonano się o tem w następujący sposób:

Do 25 lub 50 cm^3 [9]) piwa (jasnego, słodowego, dubeltowego), uwolnionego od większej części CO_2, lecz nie zobojętnionego[10]), dodajemy w cylindrach po 1-2-3-4 (i więcej) cm^3 zasadowego octanu ołowiawego[11]). a następnie odpowiednie ilości 10%-ego roztworu $NaHCO_3$ (w celu strącenia ołowiu), dopełniamy wodą do 100 cm^3 i mocno skłócamy, Cylindry z zawartością pozostawiamy w spokoju i obserwujemy, w którym z nich osad najszybciej opada, a ciecz nad osadem jest najlepiej odbarwiona i sklarowana. Jeżeli zastosujemy niedostateczną lub zbyt dużą ilość odczynnika, piwo będzie mniej lub więcej mętne i zabarwione[12]) (sączenie w tych warunkach trwa bardzo długo i przesącz idzie mętny), jeżeli natomiast dodamy właściwą ilość, otrzymamy ciecz zupełnie lub prawie zupełnie klarowną i zupełnie (piwo jasne) lub w znacznym stopniu odbarwioną (piwo ciemne).

Oznaczywszy w ten sposób potrzebną dla danego piwa ilość octanu ołowiawego, odmierzamy 25 cm^3 (ciemnego) lub 50 cm^3 (jasnego) piwa do kolby miarowej na 100 cm^3, postępujemy jak wyżej, dopełniamy wodą do kreski, skłócamy doskonale i przelewamy do wysokiego i wąskiego suchego cylindra. Po pewnym czasie, zależnie od rodzaju piwa, najlepiej jednak na następny dzień ściągamy zapomocą lewara ciecz z nad osadu do suchej kolbki Erlenmeyera. dodajemy nieco dobrego węgla aktywowanego, np. karborafiny, norytu, suma-carbo i t. p.), pozostawiamy w temperaturze pokojowej na czas 20—30 *min*, wstrząsając od czasu do czasu, i cedzimy. Przesącz powinien być bezbarwny i klarowny. Jeżeli, jak się to czasem zdarza, po działaniu zasadowego octanu ołowiawego oraz $NaHCO_3$ i odlaniu cieczy, będzie ona jeszcze lekko mętna, wskazane jest wstrząsać ją w ciągu 5—10 *min* z ziemią okrzemkową (Kieselgur, Hyflo-Supercel, Standard-Supercel[13]) dobrze sklarowanie cieczy jest warunkiem dobrego działania węgla.

Oznaczenie sacharozy w piwie: Odmierzamy 50 cm^3 odbarwionego piwa do kolby na 100 cm^3, wykonywujemy inwersję, jak opisano wyżej[14]), zobojętniamy wobec oranżu metylowego i dopełniamy do kreski. Z tych 100 cm^3 odmierzamy 25 cm^3 do drugiej kolby na 100 cm^3, dodajemy 20—25 cm^3 wody, 5 cm^3 4 n $NaOH$ i 16 cm^3 n jodu, a po zakwaszeniu, usunięciu nadmiaru jodu i zobojętnieniu ługiem dopełniamy do kreski. W 20 cm^3 cieczy oznaczamy zawartość fruktozy według metody Bertrand'a[15]).

Piwo jasne: w 100 cm^3 piwa znaleziono fruktozy 0

Piwo słodowe: wyrobione przy użyciu cukru: w 100 cm^3 piwa znaleziono fruktozy 1,582 *g*.

Piwo dubeltowe: w 100 cm^3 piwa znaleziono fruktozy — 0.

Znalezioną w piwie słodowem ilość fruktozy przeliczamy na cukier przemieniony (inwertowany), mnożąc przez 2, a następnie na sacharozę, mnożąc przez 0,95:

$$1{,}582\ g \times 2 \times 0{,}95 = 3{,}006\ g \text{ sacharozy.}$$

W powyższych próbach pominięto oznaczenie w piwie wartości F_1 (fruktozy przed inwersją), odrazu przystępując do inwersji i oznaczenia F_2 (fruktozy po inwersji). Kierowano się tu myślą, że skoro do celów Kontroli Skarbowej potrzebna jest znajomość ogólnej zawartości sacharozy, dodanej do piwa, wówczas jest obojętną rzeczą, w jakim stopniu cukier ten uległ rozszczepieniu pod wpływem działania inwertujących czynników piwa.

W specjalnem doświadczeniu przekonano się, że w piwie sacharoza ulega całkowitej lub prawie całkowitej samorzutnej inwersji[16]).

[9]) Jeżeli ilość piwa, dostarczona do analizy, jest tak mała, że nie można przeprowadzić wstępnych prób z 25 cm^3 cieczy, należy użyć do tego celu po 2,5 cm^3 (w cylinderkach na 10 cm^3), stosując odpowiednio mniejsze ilości odczynników, i po znalezieniu właściwej ilości odczynnika klarującego przeliczyć ją na 25 cm^3 piwa, wziętych do analizy.

[10]) Piwa skwaśniałe lepiej uprzednio zobojętnić.

[11]) Przygotowanego w zwykły sposób.

[12]) Dotyczy to szczególnie gorszych gatunków piwa; lepsze gatunki łatwiej się klarują.

[13]) Najlepiej klaruje Standard - Supercel, najszybciej cedzenie zachodzi wobec Hyflo-Supercel (preparaty amerykańskie).

[14]) p. Oznaczenie fruktozy po inwersji.

[15]) Posiłkując się tablicą dla cukru przemienionego.

[16]) Zgodnie z dawniejszą obserwacją inż. I. Wolmana.

3 *g* sacharozy rozpuszczono w piwie jasnem w kolbce na 100 cm^3; piwo samo wykazywało skręcalność (w rurce 1 *dm*) +5,80°; zawierające cukier: po upływie 20 *m* od rozpoczęcia rozpuszczania +7,65°

„ „ 40 „ „ „ „	+7,50°
„ „ 80 „ „ „ „	+7.10°
„ „ 18 g „ „ „	+5,20°
„ „ 24 „ „ „ „	+5,20°

Dla danej ilości cukru obliczono skręcalność po inwersji ok.—0,61°, czyli uwzględniając skręcalność samego piwa, wskazanie polarymetru powinno by wynosić + 5,19], co się dobrze zgadza ze znalezioną cyfrą.

Doświadczenie to dotyczyło piwa niepasteryzowanego; w piwie pasteryzowanem samorzutna inwersja sacharozy zachodzi w o wiele słabszym stopniu, tak że może ono zawierać znaczną część cukru w postaci niezmienionej. W ogólności zatem, o ile chcemy mieć pewność, że znaleziona przez nas wartość *F* istotnie odpowiada całkowitej zawartości sacharozy, dodanej do piwa, lepiej jest poddać piwo inwersji zapomocą kwasu solnego.

W celu przekonania się o dokładności metody Kolthoff'a-Kruisheera w zastosowaniu do piw, a przedewszystkiem, czy i jaki wpływ na jej wyniki ma odbiałczanie i odbarwianie piwa zapomocą zasadowego octanu ołowiawego i węgla aktywowanego, wykonano następujące oznaczenia:

1) 50 cm^3 piwa jasnego sklarowano i odbarwiono: znaleziono sacharozy 0 *g*,

Do 50 cm^3 piwa jasnego dodano 2,00 *g* sacharozy, sklarowano i odbarwiono: znaleziono......... sacharozy 1,99 *g*

2) 50 cm^3 piwa dubeltowego sklarowano i odbarwiono; znaleziono sacharozy 0 *g*.

Do 50 cm^3 piwa dubeltowego dodano 2,00 *g* sacharozy, sklarowano i odbarwiono, znaleziono........ sacharozy 1,98 *g*.

Do 50 cm^3 piwa dubeltowego dodano 1,51 *g* sacharozy, sklarowano i odbarwiono, znaleziono .... sacharozy 1,49 *g*.

Błędy doświadczenia nie przekraczają zatem 0,5—1,5%.

RÉSUMÉ.

On a essayé d'appliquer la méthode de Kolthoff-Kruisheer au dosage du saccharose dans la bière. Cette méthode consiste dans l'action d'un excès d'iode en présence d'hydroxyde de soude sur un mélange d'hydrates de carbone suvie du dosage du fructose qui dans ces conditions n'est pas oxydé.

Avant le dosage proprement dit la biére doit être déféquée et décolorée par l'acetate de plomb basique et le bicarbonate de soude. Les essais, dans lesquelles on a appliqué l'action mentionnée ci-dessus, ont prouvé qu'il faut chaque fois fixer empiriquement pour la bière donnée la quantité utile du réactif de défécation.

Pour s'assurer que la quantité du fructose trouvé est exacte et correspond à la totalité du saccharose de la bière on doit après avoir clarifié la bière soumettre le saccharose a l'inversion.

Les résultats des dosages sont satisfaisants.

Le présent travail a été exécuté au Laboratoire Chimique Central de la Direction du Monopole d'État de l'alcool.

Ze Związku Inżynierów Chemików Rzeczypospolitej Polskiej

Assiociation des Ingénieurs-Chimistes de la République Polonaise

W sprawie kształcenia młodych chemików.

Uwagi kol. Dr. Weissmana w poruszonej przezemnie sprawie przeczytałem z wielkiem zainteresowaniem i przedewszystkiem pragnę wyrazić mu podziękowanie, że tej niezmiernie ważnej kwestji nie pozwolił zginąć w archiwach Przemysłu Chemicznego bez dyskusji, chociaż jako chemik pracujący w przemyśle mniej jest w niej zapewne zainteresowany od np. osób pracujących naukowo i pedagogicznie.

Nigdy nie miałem zamiaru polecać żywcem kopjować wzory wielobrytyjskie, gdyż uważam to za niemożliwe w naszych warunkach. Jeżeli wybrałem i podkreśliłem wybitnie mechaniczno-konstrukcyjny i praktyczny kierunek wykształcenia angielskich inżynierów chemików, uczyniłem to dlatego, że, mojem zdaniem, wyrobionem w ciągu wieloletniej praktyki, wobec zmechanizowania przemysłu chemicznego trzeba uwzględnić ten kierunek szerzej niż to ma miejsce dotychczas. Organizacja naszego wyższego szkolnictwa technicznego prawie nie wyszła poza ramy wzorów państw zaborczych, chociaż poznanie, jak jest i co się robi dalej na zachód, w W. Brytanji, Francji, Włoszech, St. Zjednoczonych, nawet małej Belgji i Szwajcarji, byłoby wskazane nadewszystko.

Nie neguję potrzeby i znaczenia nauki teoretycznej, wręcz odwrotnie, twierdzę, że teorja jest matką postępu w technice, praktyka tylko jego piastunką. Nauka w szkole musi jednakże uwzględniać i pogodzić jedno z drugiem, zadanie bardzo trudne do rozwiązania, nad którem obecnie wszędzie biedzą się najtęższe umysły. Poniżej, jako dalszy ciąg poruszonej przezemnie kwestji, umieszczam sprawozdanie z artykułu prof. H. Molinari[1]) dotyczące kształcenia inż. chemików we Włoszech, w którym autor opisuje, jak została tam rozwiązana sprawa dokształcania praktycznego i specjalizacji młodych chemików.

Przedtem jednak jeszcze jedno. Kolega dr. Weissman wskazuje na bardzo ważną sprawę nadprodukcji chemików, która nieuchronnie prowadzi do upadku tego stanu. Dzisiaj już można było przeczytać w Ilustr. Kurjerze Codziennym, że młody inżynier chemik „dobry katolik" weźmie posadę za 150 zł.

[1]) podany w następnym zeszycie (Red.).

Dla uniknięcia proletaryzacji stanu naszego jest konieczne ograniczenie ilości studjujących chemję. „Warnung vorm Chemiestudieren" wisi nie od dzisiaj na bramach licznych niemieckich uniwersytetów i politechnik. Staje się obowiązkiem koleżeńskim ze strony nas, starszych kolegów, obowiązkiem zaś zawodowym ze strony pedagogów, przestrzegać młodzież wybierającą zawód, przed studjowaniem chemji. Byłoby także naiwnością sądzić, że wnet kryzys minie i warunki na rynku pracy przemysłowej poprawią się. Poprawa gdy nadejdzie będzie bardzo powolna, najpierw znajdą zatrudnienie siły starsze obecnie poredukowane, młodych zaś czeka rozczarowanie i długa walka dla usamodzielnienia się.

Z powyższych względów, niezależnie od działalności w kierunku znalezienia pracy dla młodych chemików w nowych dziedzinach, przedewszystkiem służby państwowej, co Zw. Inż. Chem. czyni w miarę możności, oraz przestrzegania przed oddawaniu się temu trudnemu i małopopłatnemu zawodowi jakim staje się chemja, trzeba tych co już studjują lepiej przysposobić do wymagań życia przemysłowego. Temi względami kierując się ośmielam się wysunąć następującą tezę:

Dotychczasowe wykształcenie wyższe techniczne składające się z wykładów, egzaminów, pracowni, praktyk wakacyjnych i pracy dyplomowej nie wystarcza dla przyszłego inżyniera. Potrzebna mu jest jeszcze specjalizacja w pewnej dziedzinie przemysłu, którą nabywa on z trudem w ciągu pierwszych lat pracy zawodowej. Szkoła wyższa nie może dać specjalności lecz powinna ułatwić wyspecjalizowanie się swemu wychowankowi czy to w sposób jak opisuje prof. Molinari, czy też w drodze ustawowej, przez nałożenie obowiązku na przemysł zatrudniania młodych chemików w celu specjalizacji. Dyplom inżyniera otrzymywałoby się dopiero po wyspecjalizowaniu się w pewnej gałęzi przemysłu. Idąc tą drogą, poszlibyśmy tylko śladami innych zawodów akademickich jak lekarze i prawnicy.

Inż. Dr. Stanisław Micewicz.

Książki i czasopisma nadesłane do Redakcji

Livres et journaux envoyés à la rédaction

Zamoyski Tadeusz. Za kulisami współczesnej chemji. Dom Książki Polskiej. Warszawa 1933.

To nie jest książka dla chemików — jest to szereg feljetonów o chemji i przemyśle chemicznym popularyzujący wiedzę o chemji i jej roli w świecie. Bardzo miło jest śledzić jak autor prowadzi czytelnika w krótkich nie nużących szkicach po historji chemji, naukowych jej problemach, splocie przemysłowych możliwości i interesów, i ścieżkami niepokujących problemów samodzielności gospodarczej i obronnej Polski w tej dziedzinie rozporządzania materją, która po mieczu, kropidle i złocie jest zapewne czwartą potęgą świata. Oto treść ciekawej książeczki: Romantyzm chemji; sztuka uwodnienia atomów; chemja w polityce; Mościce — twór techniki polskiej; czarne i czerwone, historja flakonu perfum; tajemnica pewnego uroku; przemysł który żywi i broni; za kulisami współczensej chemji. *ls.*

Władysław Vorbrodt. Mączka z fosforytów krajowych jako nawóz. Wyniki doświadczeń polowych wykonanych w latach 1929 — 1931. Kraków 1931. Nakładem Komisji Fosforytowej Związku Rolniczych Zakładów Doświadczalnych Rzeczypospolitej Polskiej, str. 40 i IX wielkich tablic.

Oto wyniki: ..... mączka fosforytowa działa nietylko na glebach kwaśnych, ale także .... nawet obojętnych. — ..jeżeli już bardzo ostrożnie zechcemy szacować wartość nawozową mączki fosforytowej w porównaniu do tomasówki, to jednak można w każdym razie przyjąć, że wartość ta na równą ilość kwasu fosforowego przeliczona wynosi 2/3 wartości tomasówki. — ..... że działanie mączki fosforytowej było wprawdzie powolniejsze od działania tomasówki, ale w ciągu trwania doświadczenia (z roku na rok) lepiej się utrzymywało.

T. Chrząszcz, A. Joszt i B. Moroz. Naukowa Organizacja Gorzelnictwa przy Muzeum Przemysłu i Rolnictwa w Warszawie. Kampanja 1929/1930. Rok III. Warszawa 1931, stron 188, 8^0.

Jest to sprawozdanie administracyjne oraz techniczno-naukowe z czynności organizacji, zajmujące się głównie statystycznem ujęciem sprawności naszego gorzelnictwa. *ls.*

B. Moroz. Obecny stan przerobu w gorzelniach rolniczych województw centralnych i wschodnich oraz Śląska Gónrego. Warszawa 1931, str. 14, 8^0.

B. Moroz. Kampanja gorzelnicza 1930/31 na tle pracy Naukowej Organizacji Gorzelnictwa. Warszawa, 1931, str. 22, 8^0.

B. Moroz. Wyniki Praktyczne Działalności Naukowej Organizacji Gorzelnictwa w gorzelni rolniczej. Warszawa, 1932, str. 36, 8^0.

Opisy sprawozdawcze sytuacji w gorzelnictwie ze stanowiska technicznej sprawności pracy. Podejście do tematu również przeważnie metodą statystyczną.

Dr. Heinrich Pincass. Die Industrielle Herstellung von Wasserstoff. Technische Fortschrittsberichte. Fortschritte der chemischen Technologie in Einzeldarstellungen. Prof. Dr. *B. Rassow.* Tom XXIX. Drezno i Lipsk. 1933. Nakład: Theodor Steinkopf, cena opr. 730, b. opr. 650, str. 82, 8^0.

Monografja o metodach przemysłowych tak ważnego surowca, jakim jest wodór, jest oczywiście bardzo na czasie. Autor daje przegląd różnych metod otrzymywania wodoru na podstawie omówienia istniejących patentów. Omawia on kolejno otrzymywanie wodoru z gazu wodnego, z gazu koksownianego, z węglowodorów (prawie wyłącznie gazowych), z żelaza i wody, oraz „różnemi sposobami chemicznemi", ktory to rozdział zapełniony jest utlenianiem fosforu do kwasu fosforowego z wywiązaniem wodoru i otrzymywaniem wodoru z krzemu i sody żrącej. Dużą część pracy zajmuje omówienie metod elektrolitycznych otrzymywania wodoru, gdzie główną role odgrywa oczywiście aparatura i materjał użyty do konstrukcji elektrolizera (szczególnie diafragmy). Mały rozdział o wodorze atomarnym kończy część techniczną, poczem idzie wykaz patentów oraz, może zbyt krótka, część ekonomiczna zawierająca niektóre kalkulacje kosztów produkcji. Całość warta polecenia, tembardziej, że jest to chyba jedyne źródło wiadomości z tej dziedziny.

Wiadomości bieżące

Nouvelle du jour

Produkcja stałego dwutkenku węgla w Ameryce Północnej [1]).

Stały dwutlenek węgla w porównaniu z lodem posiada dwukrotnie większy efekt chłodzący, a po wyparowaniu nie daje żadnej pozostałości, czyli jest jakby „lodem suchym". Dzięki tym zaletom stały dwutlenek węgla znajduje coraz szersze zastosowanie i jego produkcja stale wzrasta głównie w Ameryce Północnej, gdzie obecnie istnieje już 25 instalacyj fabrycznych, produkujących łącznie około 40 000 *t* suchego lodu rocznie.

Najnowszy sposób fabrykacji stałego dwutlenku węgla opiera się na wyzyskaniu gazów spalinowych. Jako środek absorbcyjny do CO_2 zaczęto stosować trójetanoloaminę. Ten związek o wzorze $N \equiv (CH_2 . CH_2OH)_3$ otrzymuje się w technice z etylenu, pochodzącego z krakowania węglowodorów. Z etylenu otrzymuje się jego chlorhydrynę, która z amonjakiem tworzy kolejno jedno dwu- i trójetanoloaminę podług schematu:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \dot{C}H_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2Cl \\ \dot{C}H_2OH \end{matrix} + HNH_2 \longrightarrow \begin{matrix} CH_2.NH_2 \\ \dot{C}H_2OH \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2Cl \\ \dot{C}H_2OH \end{matrix} \longrightarrow$$

$$HN(CH_2.CH_2OH)_2 + \begin{matrix} CH_2Cl \\ \dot{C}H_2.OH \end{matrix} \longrightarrow N \equiv (CH_2.CH_2OH)_3$$

Produkt techniczny składa się zwykle z mieszaniny tych trzech związków. Trójetanoloamina o własnościach zasadowych posiada zdolność absorbowania gazów, jak CO_2, H_2S, SO_2 i t. p. Tworzy się przytem nietrwały związek, który następnie łatwo się rozpada przy ogrzewaniu z wydzieleniem wolnych gazów i trójetanoloaminy.

Jedna z fabryk, a mianowicie Carbonic Products Co w Tulsie produkuje suchy lód przez absorbcję trójetanoloaminą dwutlenku węgla z gazów spalinowych, otrzymywanych po możliwie całkowitem spaleniu gazu ziemnego pod kotłami parowemi.

W tym celu spaliny, zawierające po oziębieniu około 10% CO_2 przechodzą przez wieżę absorbcyjną, podobną do stosowanych do otrzymywania gazoliny z gazu ziemnego. Wieżę zrasza się wodnym roztworem trojetanoloaminy, którą po zaobsorbowaniu CO_2 przez ogrzanie rurami parowemi w osobnej komorze, regeneruje się i zawraca do wieży absorbcyjnej. Wydzielony zaś CO_2 idzie do zbiornika, skąd zasysa się do kompresorów, które przeprowadzają go w stan ciekły. Przez rozprężanie płynnego CO_2 otrzymuje się 60% w postaci śniegu, pozostałe zaś 40% wraca do cyklu.

Otrzymany śnieg w prasach pod ciśnieniem około 20 *kg* tworzy „lód suchy" w kostkach o krawędzi równej 25 *cm*, gotowy już do sprzedania. 90% całej produkcji suchego lodu w Ameryce Północnej używa się do wyrobu lodów, kremów i konserwacji produktów spożywczych, 6% idzie do konserwacji owoców i mięsa, a resztę zużywa się w przemyśle i laboratorjach. *inż. M. Grochowski.*

[1]) Referat wygłoszony na posiedzeniu Polskiego Towarzystwa Chemicznego w Warszawie w dniu 1.XII 1932 r.

Nowy łatwy sposób wyznaczania powierzchni czynnej węgli chłonnych podaje Lothar Meyer z pracowni firmy Linde w Höllriegelskreuth pod Monachjum. Przy adsorbcji tlenku podazotawego poniżej 0^0 zachodziła adsorbcja odwracalna, a więc czysto fizykalna; w wyższych temperaturach jednak węgiel zatrzymuje znaczniejszą ilość tlenku podazotawego w sposób nieodwracalny. Mamy tu więc do czynienia z adsorbcja aktywowaną, chemiczną. Zaraz po takiej adsorbcji pojawia się wzrost ciśnienia, na skutek wyiązywania się praktycznie czystego azotu. Po odpompowaniu tego azotu dalsze wydzielanie gazu z węgla następuje dopiero w czerwonym żarze. Widać więc, że zaadsorbowany tlenek podazotawy rozpada się na powierzchni węgla na azot i tlen, który widocznie pozostaje na węglu związany chemicznie w myśl Langmuir'a podług schematu:

$$> C : : O = N \equiv N \longrightarrow > C = O + N_2$$

Tyle więc tlenku podazotawego rozpadnie się w tym procesie na tlen i azot, ile było zaadsorbowane w monomolekularnej warstwie na jego powierzchni. Zmierzona doświadczalnie objętość wywiązanego azotu odpowiadała obliczonej ze znanej powierzchni aktywnych węgli. Można więc łatwo naodwrót z pomiaru utworzonej ilości azotu oznaczać powierzchnię węgli aktywnych.

Rozkład powyższy można uważać również za dowód niesymetrycznej budowy tlenku podazotawego.

Z prac Polskiego Komitetu Normalizacyjnego Podkomisja Norm handlu karbidem w dn. 4 stycznia r. b zakończyła chwilowo swe czynności. Odnośny projekt będzie skierowany na plenum Komisji Technologji Chemicznej poczem ogłoszony drukiem w „Wiadomościach P. K. N.' w celu umożliwienia publicznej dyskusji. Do obrony projektu na plenum upoważniono p. inż. T. Zamoyskiego, v-dyr. Zw. Przem. Chem. i p. inż. J. Krzyżkiewicza, przedstawiciela Chem. Inst. Bad.

Projekt określa własności karbidu: ziarnistość, wydajność acetylenu, zanieczyszczania gazu i sposoby ich oznaczania, pozatem warunki pobierania prób karbidu i ustalanie ceny. Wydajność acetylenu ustalono na 270 litrów z 1 *kg* karbidu o większej ziarnistości 259 litrów o mniejszej ziarnistości. Dopuszczalną ilość związków fosforowodorowych w surowym acetylenie określono na 0,08%. Wykonywanie analiz sprawdzających i arbitrażowych powierzono Chem. Inst. Bad. w W-wie. jako instytucji fachowej i bezstronnej. Do określenia wydajności karbidu zainstalowano już w Instytucie typową wytwornicę, przy pomocy której można zgazować jednorazowo 0,5 *kg* karbidu. Ustalono następujące opłaty za czynności laboratoryjne: za wykonanie oznaczenia wydajności karbidu z próby wagi do 1 *kg* — 40 zł. za każdy następny *kg* próby po 10 zł.; za oznaczenie zawartości fosforjaku w surowym acetylenie 140 zł.

Achema VII. Zapowiedzianą na czerwiec r. b. wystawę aparatury chemicznej przesunięto na 18—27 maja 1934.

Wydawca: imieniem Chemicznego Instytutu Badawczego Dyrektor Dr. Zenon Martynowicz.
Redaktor: Prof. Dr. Kazimierz Kling. Drukarnia Techniczna, Warszawa, Czackiego 3-5.